



**Magda Alexandra Baleira Sousa Ribeiro**

Licenciatura em Engenharia de Materiais

# Forma, movimento e funcionalidade de estruturas anisotrópicas micro/nano celulósicas

Dissertação para Obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Materiais

2018/2019

Orientador: Professora Doutora Maria Helena Godinho, Professora Associada com Agregação da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Coorientador: Professor Doutor Pedro Lúcio Maia Marques de Almeida, Professor Adjunto do Instituto Superior de Engenharia de Lisboa

Júri

Presidente: Doutor João Paulo Miranda Borges, Professor Associado com Agregação do Departamento de Ciência dos Materiais, da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade NOVA de Lisboa

Arguente: Doutora Maria Norberta Neves Correia de Pinho, Professora Catedrática Jubilada do Departamento de Engenharia Química e Biológica do Instituto Superior Técnico (IST), Universidade de Lisboa;

Vogal: Doutor Pedro Lúcio Maia Marques de Almeida, Professor Adjunto do Instituto Superior de Engenharia de Lisboa (ISEL)



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA



### **Forma, movimento e funcionalidade de estruturas anisotrópicas micro/nano celulósicas**

Copyright © Magda Alexandra Baleira Sousa Ribeiro, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



*未来的所有花朵都在今天的种子中*

“Todas as flores do futuro estão nas sementes de hoje.”

Provérbio Chinês



## Agradecimentos

Esta dissertação é o fecho de um ciclo que era impossível ter sido ultrapassado sem ter encontrado as pessoas certas.

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer profundamente à minha orientadora, Professora Doutora Maria Helena Godinho, para além de me ter dado a oportunidade de desenvolver um tema que me motiva bastante e que me fez crescer, foi a minha melhor formadora na universidade. Teve um grande impacto na minha vida académica e pessoal, sempre foi um exemplo a seguir, pela sua genuinidade e paixão pelo mundo. Ensinou-me a lição mais importante de todas, só se aprende a perguntar e a errar.

Ao meu coorientador, Professor Doutor Pedro Almeida, que desde o meu primeiro dia provou ser o melhor coorientador que alguém pode ter. Nunca me deixou perder o rumo, tinha sempre o melhor dos bons dias para me dar. É o autor das melhores engenhocas e ensinou-me o seu legado.

Obrigada professores por todas as mensagens de melhoras, por todas os momentos em que me apoiaram e me deram forças para continuar. Muitíssimo obrigada!

Um agradecimento ao Professor João Paulo Borges, não há como retribuir todo o tempo dedicado a este curso e aos alunos.

Um grande obrigado a todos que me acompanharam e ajudaram sempre no laboratório de polímeros, em especial à Augusta, ao professor João, ao Diogo, à Catarina, Rafa à professora Susete e ao Bernardo.

Além, Dias, Gui, Henrique, Zé, Jp, Moniz, Moura e Fred, não deviam estar nos agradecimentos, porque não existe forma de vos agradecer tudo o que me deram nestes anos. Esta família é o pilar do meu percurso académico e atualmente da minha vida. Tudo o que me tornar daqui para a frente devo a vocês.

Obrigada aos que sabiam sempre o que dizer e aos que não sabiam, Hetune, Palma, Pedrocas, Bia, não era o mesmo sem vocês.

Obrigada Dida.

Mãe, Pai, sou o vosso reflexo de resiliência, esforço e dedicação, vocês deram-me tudo, mas o melhor que me deram foram os meus (vossos) valores, nunca vou conseguir agradecer o suficiente pelo que fazem por mim. Muito obrigada!

Por fim agradeço ao meu avô que me ensinou a SER.

.





## Resumo

As plantas produzem esqueletos celulósicos, que consistem em micro e nano estruturas complexas, difíceis de reproduzir por técnicas convencionais de impressão 3D. Estas estruturas podem responder a estímulos externos, por exemplo variações de humidade, através de movimentos de torção e flexão. Um exemplo deste tipo de estruturas é o existente nas hastes que transportam as sementes da planta *Erodium moschatum* da família *Geraniaceae*.

Neste trabalho, estruturas celulósicas responsáveis pelos movimentos higroscópicos das hastes existentes na planta *Erodium*, foram isoladas (métodos químicos), caracterizadas (Raios X, Microscopia ótica luz polarizada (transmissão e reflexão), microscopia eletrónica de varrimento, espectroscopia de InfraVermelho), usadas para filtração de água (remoção de corante *Crystal Violet* e nano partículas de celulose) e como moldes para produção de estruturas micro/nano porosas de sílica.

Para além das estruturas referidas anteriormente também foi isolada a estrutura nano celulósica responsável pela cor estrutural da baga da planta *Pollia condensata* e replicou-se a mesma em sílica de forma a preservar a sua cor estrutural.

Este trabalho prova que é possível isolar estruturas hierárquicas micro/nano celulósicas, produzidas por plantas diferentes, preservando os seus movimentos e propriedades óticas. Os resultados obtidos abrem horizontes para a produção de materiais inteligentes com funcionalidades diferentes para aplicações industriais.

**Palavras-chave:** Nanocelulose, Estruturas hierárquicas de celulose, Celulose em movimento, hastes das sementes de *Erodium*.



# Abstract

Plants produce cellulosic skeletons, consisting in complex micro and nano-structures, difficult to reproduce by conventional 3D printing techniques. These structures may respond to external stimuli, for example moisture variations, through torsion and bending motions. An example of this type of structure is the awn that carries the seeds of the *Erodium moschatum* plant of the *Geraniaceae* family.

In this work, cellulosic structures responsible for hygroscopic movements of anisotropic ribbons existing in the *Erodium* plant were isolated (chemical methods), characterized (X-rays, Polarized Optical Microscopy (transmission and reflection), scanning electron microscopy, InfraRed spectroscopy), used for water filtration (removal of Crystal Violet dye and cellulose nano particles) and as scaffold for the production of mesoporous silica micro/nano structures.

In addition to the previously mentioned structures, the nanocellulose structure responsible for the structural color of *Polia*'s berries was also isolated. The cellulose scaffold was replicated in silica in order to preserve its structural color.

This work proves that it is possible to isolate hierarchical micro/nano cellulosic structures, produced by different plants, preserving its movements and photonic properties. The obtained results open horizons to produce intelligent materials with different functionalities for industrial applications.

**Keywords:** Nanocellulose, cellulose hierarchical structures, Cellulose motion, Awns of *Erodium* seeds, cellulose scaffolds.



# Índice Geral

<b>Agradecimentos .....</b>	<b>v</b>
<b>Resumo .....</b>	<b>vii</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>ix</b>
<b>Índice Geral .....</b>	<b>xi</b>
<b>Índice de Tabelas .....</b>	<b>xiii</b>
<b>Índice de Figuras .....</b>	<b>xv</b>
<b>Simbologia.....</b>	<b>xvii</b>
<b>Abreviaturas .....</b>	<b>xviii</b>
<b>1 Introdução.....</b>	<b>19</b>
<b>2 Materiais e Métodos.....</b>	<b>24</b>
2.1 Materiais.....	24
2.2 Métodos .....	24
2.2.1 Isolamento da estrutura celulósica do <i>Erodium</i> e da <i>Pollia</i> .....	24
2.2.2 Comportamento da haste de <i>Erodium</i> em relação ao corante.....	25
2.2.3 Vitrificação das estruturas celulósicas das fitas.....	25
2.3 Caracterização das fitas de <i>Erodium</i> .....	25
2.3.1 Microscopia eletrônica de varrimento (MEV) .....	25
2.3.2 Microscopia ótica com luz polarizada (MOP) .....	26
2.3.3 Microscopia de força atômica (MFA) .....	26
2.3.4 Espectroscopia de infravermelho .....	26
2.3.5 Caracterização por DRX .....	26
2.3.6 Análise com Espectrofotômetro UV/VIS.....	26
<b>3 Apresentação resultados: <i>Erodium</i> .....</b>	<b>27</b>
3.1 Análise por MEV .....	28
3.2 Influência da forma helicoidal das fitas na recolha de corante da água.....	29
3.2.1 Quantificação da capacidade de separação do corante/liquido.....	30
3.2.2 Forma/capacidade de libertação do corante pelas fitas em diferentes solventes.....	33
3.2.3 Análise com MEV das fitas .....	34
3.2.4 Análise com MFA.....	35
3.3 Caracterização e estudo da fita de vidro .....	37
3.3.1 Análise por espectroscopia no infravermelho.....	37
3.3.2 Análise por difração de Raios-X das fitas de vidro .....	38
3.3.3 Análise por MOP .....	38

3.3.4	Análise por MEV.....	39
4	Discussão de resultados referentes ao <i>Erodium</i> .....	41
5	Discussão e Caracterização dos resultados obtidos para a baga de <i>Pollia condensata</i> ..	45
5.1	Análise por MOP.....	45
6	Conclusões e perspectivas futuras .....	47
7	Referências.....	49
8	Anexos .....	51

## Índice de Tabelas

<b>Tabela 1</b> Valores de pH das soluções utilizadas para o estudo de captura de corante. ....	30
<b>Tabela 2</b> Valores da reta de calibração e respectivos erros associados. ....	31





# Índice de Figuras

<b>Figura 1</b> Estrutura molecular da celulose com a ligação $\beta$ -1,4.[1].....	19
<b>Figura 2</b> Cristal líquido: a) nemático b) colestérico.....	19
<b>Figura 3</b> <i>Erodium cicutarium</i> desde o florescimento até à secagem dos frutos. ....	21
<b>Figura 4</b> Auto dispersão da planta <i>Erodium cicutarium</i> . [13].....	21
<b>Figura 5</b> <i>Erodium</i> hidratado e posterior enrolamento à medida que seca. [13].....	22
<b>Figura 6</b> Fruto proveniente da <i>Pollia condensata</i> . ....	22
<b>Figura 7</b> Fotografia da fita de <i>Erodium</i> : a) fita desidratada a rodar à direita (R); b) fita hidratada a rodar à esquerda (L). ....	27
<b>Figura 8</b> representação esquemática que permite compreender o mecanismo observado nas hastes das sementes da planta <i>Erodium</i> , na presença de humidade (figura adaptada de [23]). ....	28
<b>Figura 9</b> Observação por microscópio eletrónico de varrimento das estruturas presentes nas fitas: a) conjunto dos tubos com diâmetros da ordem dos micrómetros presentes nas fitas; b) parede exterior dos tubos; c) secção reta de um dos tubos observados. ....	29
<b>Figura 10</b> Fotografia da fita de <i>Erodium</i> seca após ser imersa numa solução aquosa de corante. ....	29
<b>Figura 11</b> Gráfico da reta de calibração das soluções diluídas de CV.....	31
<b>Figura 12</b> Gráfico da concentração final das soluções aquosas de CV após imersão do <i>Erodium</i> em função do tempo. ....	32
<b>Figura 13</b> Fotografias das fitas de <i>Erodium</i> : 1) fita após ser imersa numa solução aquosa de corante e seca à temperatura ambiente; 2) fita após ser mergulhada numa solução aquosa de corante; a) e d) fita mergulhada em acetona; b) e e) fita mergulhada em etanol; c) e f) fita de <i>Erodium</i> mergulhada em água. ....	33
<b>Figura 14</b> Observação ao microscópio eletrónico de varrimento da camada interior (ativa) da fita de <i>Erodium</i> : a) fita desidratada e sem corante; b) fita desidratada com corante; c) ampliação da superfície seca da fita de <i>Erodium</i> com corante. ....	34
<b>Figura 15</b> Análise superficial com o microscópio de força atómica: a) superfície da fita de <i>Erodium</i> b) fita após ser mergulhada numa solução de nanopartículas de celulose.....	35
<b>Figura 16</b> Fotografia da fita de vidro após ser retirada da mufla. ....	37
<b>Figura 17</b> Espectro de infravermelho em modo transmitância: linha a cinzento) fita de <i>Erodium</i> ; linha a preto) fita de <i>Erodium</i> em vidro. ....	37
<b>Figura 18</b> Difractograma obtido para: cinzento) fita de <i>Erodium</i> ; preto) fita de vidro. ....	38
<b>Figura 19</b> Fotografia da fita de vidro obtida através do microscópio ótico com luz polarizada no estado hidratado, com a sua conformação em hélice, entre polarizadores cruzados. ....	38
<b>Figura 20</b> Observação no microscópio eletrónico de varrimento (MEV) da fita de vidro: a) superfície dos microtubos; b) interface entre os microtubos; c) e f) superfície interior dos microtubos; d) superfície dos microtubos com o aparecimento de estruturas de <i>Bouligand</i> ; e) Interior das paredes dos microtubos. ....	39

<b>Figura 21</b> Esquema do comportamento da fita em relação à retenção, remoção e libertação de corante. ....	41
<b>Figura 22</b> Fitas hidratadas com curvatura intrínseca e torção. A sequência de (A) - (H) ilustra a hidratação da fita em água: (A) seca e (H) fita molhada. A fita muda de forma na água de uma conformação direita (R) para uma hélice esquerda (L) através da formação da formação de uma perversão (setas brancas em (B), (C) e (E)). Enquanto a hélice R é torcida, a hélice L é curva e torcida. A transparência da fita também muda à medida que incha na água. (I) Simulações da dinâmica molecular da evolução da forma de um filamento elástico com curvatura intrínseca e torção após secagem (hélice direita) e inchamento (hélice esquerda). Estas simulações descrevem qualitativamente bem os movimentos higroscópicos das fitas à base de celulose.[27].....	42
<b>Figura 23</b> Matriz usada na simulação onde filamentos foram organizados. ....	43
<b>Figura 24</b> Fotografia em reflexão ao microscópio ótico polarizado da camada envolvente da baga de <i>Pollia</i> com etanol: a) canal esquerdo; b) canal direito. ....	45

## Simbologia

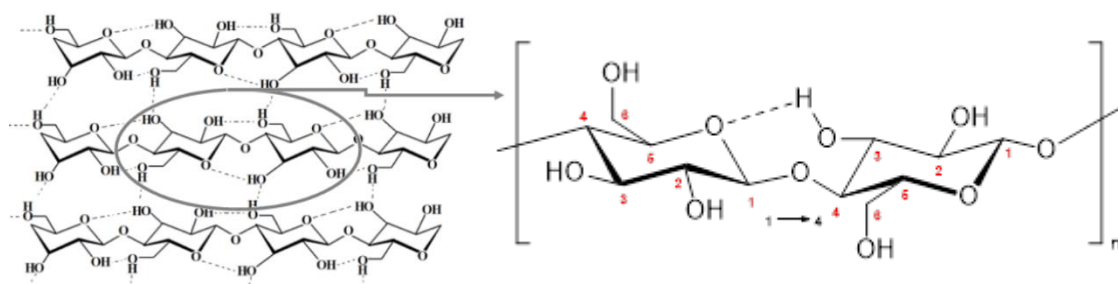
<b>A</b>	Absorvância
<b>I<sub>0</sub></b>	Feixe de radiação monocromática inicial
<b>I</b>	Feixe de radiação monocromática após passar através da solução
<b>S</b>	Parâmetro de ordem
<b><math>\alpha</math></b>	Ângulo que o eixo da maior dimensão de cada molécula (bastonete) faz com o diretor
<b>P</b>	Passo
<b><math>\lambda_0</math></b>	Comprimento de onda máximo
<b><math>\beta</math></b>	Ângulo entre a luz incidente e o plano das camadas colestéricas
<b><math>\bar{n}</math></b>	Índice de refração médio do meio
<b>C<sub>i</sub></b>	Concentração inicial
<b>C<sub>f</sub></b>	Concentração final
<b>V<sub>i</sub></b>	Volume inicial
<b>V<sub>f</sub></b>	Volume final
<b>m<sub>i</sub></b>	Massa inicial
<b><math>\bar{k}</math></b>	Curvatura espontânea
<b><math>\bar{\tau}</math></b>	Torsão espontânea
<b><math>\theta</math></b>	Ângulo entre o corpo da haste e o eixo helicoidal
<b><math>\phi</math></b>	Ângulo perpendicular a $\theta$ entre o eixo da haste e o eixo da hélice
<b><math>\alpha</math></b>	Fator de contração
<b><math>r</math></b>	Raio da célula

## Abreviaturas

<b>CV</b>	Crystal Violet
<b>TEOS</b>	Tetraetilortosilicato
<b>FTIR</b>	Fourier-transformed infrared spectroscopy (espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier)
<b>MEV</b>	Microscopia eletrônica de varrimento
<b>MOP</b>	Microscopia Ótica com luz Polarizada
<b>DRX</b>	Difração de Raios-X
<b>MFA</b>	Microscopia de força atômica
<b>L</b>	Conformação da fita à esquerda
<b>R</b>	Conformação da fita à direita

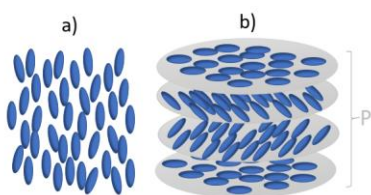
# 1 Introdução

*Anselme Payen*, químico Francês, em 1838, isolou uma substância branca a partir da parede celular das plantas, a que deu o nome de celulose, e determinou a sua fórmula empírica  $C_6H_{10}O_5$ . [1] Verificou-se mais tarde que, para além de plantas, a celulose também é produzida por animais, os tunicatos e por algumas bactérias. [2] Em 1920, *Herman Staudinger*, determina a estrutura polimérica da celulose que é um polímero natural linear (polissacarídeo). A celulose é obtida a partir da reação química de duas unidades glucosídicas por libertação de uma molécula de água, originando a unidade repetitiva celobiose. Cada unidade glucosídica resulta da reação do dióxido de carbono com moléculas de água, libertando-se oxigénio. O encadeamento das unidades repetitivas, ao longo da cadeia celulósica, ocorre entre a ligação do carbono 1 e o carbono 4 da unidade seguinte, como está representado na Figura 1, a ligação é denominada glicosídica  $\beta$ -1,4. As cadeias celulósicas originam, por intermédio de ligações inter e intramoleculares asseguradas pela formação de pontes de hidrogénio, nano, micro e meso estruturas hierárquicas com propriedades mecânicas únicas e grande estabilidade química. A estrutura celulósica apresenta três grupos reativos hidroxilo, por cada unidade glucosídica, o que permite a obtenção de diferentes derivados celulósicos.



**Figura 1** Estrutura molecular da celulose com a ligação  $\beta$ -1,4. [1]

Devido à existência de centros quirais a celulose origina a formação de mesofases nemáticas quirais ou colestéricas. A fase colestérica pode também ser obtida a partir da fase nemática pela adição de centros quirais. [3]



**Figura 2** Cristal líquido: a) nemático b) colestérico.

Num cristal líquido nemático as moléculas possuem ordem orientacional a longa distância e não possuem ordem posicional, como se esquematiza na figura 2 a) a posição relativa das suas moléculas anisométricas (por exemplo bastonetes, como indicado na figura 2) pode variar no tempo devido à difusão ou quando algum estímulo externo é aplicado. Existe uma forte correlação entre a orientação de uma molécula com as moléculas vizinhas. [3] A orientação das moléculas não é perfeita, mas é quantificada pelo parâmetro de ordem ( $S$ ) descrito na equação 1.

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \alpha - 1 \rangle \quad (1)$$

Onde  $\alpha$  representa o ângulo que o eixo da maior dimensão de cada molécula (em forma de bastonete) faz com o diretor. O parâmetro de ordem, na fase nemática, toma o valor médio entre a fase isotrópica  $S=0$  e a fase cristalina  $S=1$ .

O cristal líquido nemático quiral pode ser descrito como um nemático que apresenta uma torção natural como ilustrado na figura 2 b). Esta torção natural advém da quiralidade das moléculas constituintes.[4] A estrutura colestérica é caracterizada pelo sentido da torção assim como pelo valor do passo da estrutura helicoidal.[5]

Quando a luz incide num objeto pode ser transmitida, absorvida ou refletida. No caso dos cristais líquidos colestéricos, para determinados valores do passo ( $P$ ) pode ser observada uma cor refletida pela estrutura, com comprimento de onda máximo ( $\lambda_0$ ), que depende do ângulo ( $\beta$ ) entre a luz incidente e o plano das camadas colestéricas e do índice de refração médio do meio,  $\bar{n}$ , de acordo com a equação de Vries.[6]

$$\lambda_0 = \bar{n}P \sin \beta \quad (2)$$

#### **A. Movimentos das Plantas**

As plantas são organismos que normalmente não apresentam movimentos de locomoção. No entanto necessitam de mecanismos que facilitem, por exemplo, a dispersão das sementes e a sua colonização. Neste sentido a Natureza programa esqueletos únicos, à base de celulose, que conseguem gerar cor, movimento e deformar-se em resposta aos mais variados tipos de estímulos, tais como luz, calor, gravidade e humidade. A maior parte dos movimentos que podem ser observados nas plantas baseiam-se no transporte de fluídos, através de estruturas celulósicas tridimensionais existentes na planta.[7]

Por outro lado, os mecanismos de dispersão das sementes das plantas desfrutam de várias estratégias, que envolvem diferentes agentes. Algumas plantas dependem do vento para dispersar e transportar as sementes e para tal utilizam estruturas semelhantes a “asas” ou paraquedas. Outras produzem tecidos leves, pouco densos, ou bolsas de ar que permitem as sementes flutuar na água. Existem ainda outras plantas que utilizam os animais como seu agente colonizante, para tal produzem frutos suculentos ou bagas que podem ser consumidas, “barbas” que envolvem as sementes e que se colam aos corpos dos animais, e óleos com odores atrativos. Para além destas estratégias, também são muito utilizadas técnicas de auto dispersão como esporos e sementes que são ejetadas da planta mãe.[8] A auto dispersão pode também ser alcançada sem utilização de um meio dispersante, mas pela acumulação de tensões provocada, por exemplo, pela variação de humidade nos tecidos celulósicos. A libertação destas tensões pode ser abrupta ou gradual e resulta de uma deformação do tecido seco que gera o movimento das estruturas que suportam as sementes. O tecido seco é maioritariamente constituído por paredes celulares revestidas por microfibrilas de celulose, embebidas numa matriz de hemicelulose, lignina, pectina e proteínas estruturais.[9]

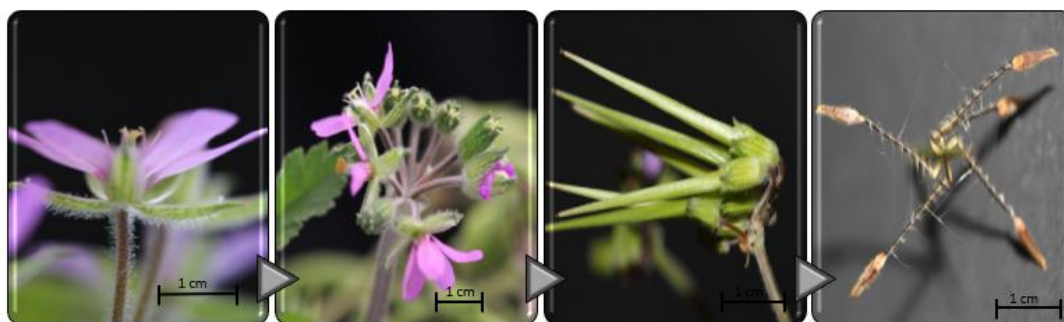
Por vezes, os tecidos secos continuam a responder a estímulos exteriores, por exemplo quando incham na presença de moléculas de água e contraem com a sua remoção. Esta entrada e saída de moléculas de água do tecido celulósico dá origem a tensões que se acumulam podendo

originar movimentos de flexão, torção e enrolamento. Estes movimentos dependem da constituição dos tecidos secos e fundamentalmente do modo como se encontram empacotadas as micro/nano fibras celulósicas em torno de matrizes, formadas essencialmente por polissacarídeos. [10, 11]

Certos mecanismos de auto dispersão são iniciados pela existência no material de duas camadas, uma que se denomina ativa e outra resistiva ou passiva. A camada ativa existente nos tecidos higroscópicos é relativamente mole e muito sensível a alterações de humidade. As paredes celulares que a constituem são bastante porosas e permitem a rápida entrada de moléculas de água. Por outro lado, a camada resistiva é mais densa, rígida e menos sensível às alterações de humidade.[12] A diferença entre as propriedades mecânicas das duas camadas está na origem da curvatura intrínseca do material.

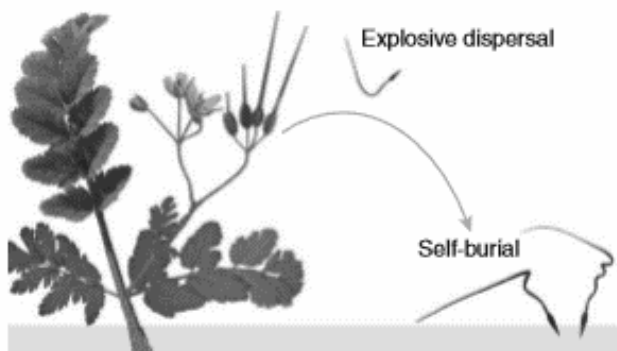
#### B. *Erodium moschatum*

O *Erodium moschatum* pertence à família *Geraniaceae*, uma planta que floresce na primavera com pequenas flores como se pode observar na figura 3. Depois de florescer dá origem a



**Figura 3** *Erodium moschatum* desde o florescimento até à secagem dos frutos.

frutos que são constituídos por cinco mericarpos unidos a uma coluna central. À medida que os frutos secam os tecidos das hastes dos mericarpos contraem, geram tensões e separam-se abruptamente da planta transportando consigo as sementes como demonstrado na figura 4. As hastes à medida que secam vão enrolando e formando hélices direitas.

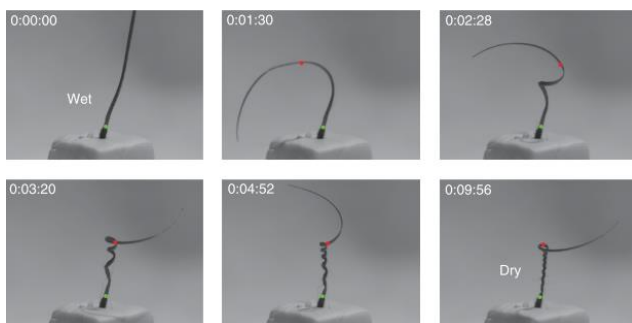


**Figura 4** Auto dispersão da planta *Erodium*. [13]

humidade diminui, a haste regressa progressivamente à forma helicoidal inicial enrolada à direita

Nesta espécie a haste que transporta as sementes é constituída por diferentes camadas. A camada ativa parece possuir células que promovem o enrolamento. Na base, que está em contacto com a semente, o enrolamento funciona como um saca rolhas. Quando as hastes se encontram na presença de um meio húmido desenrolam, enterando a semente no solo. Sempre que a

como mostra a figura 5.[13] Estes movimentos higroscópicos das hastes mantêm-se até estas se decomporem mesmo depois de libertarem as sementes no solo.



**Figura 5** *Erodium* hidratado e posterior enrolamento à medida que seca.[13]

Os tecidos que constituem as hastes são metabolicamente inativos e o seu movimento de enrolamento e extensão tem vindo a ser explicado pela existência de duas camadas cujas fibras celulósicas estão organizadas de forma diferente. Como consequência, as propriedades de cada camada diferem entre si quando submetidas ao mesmo estímulo externo.[14]

### C. Cores estruturais

Cores estruturais podem ser encontradas na natureza principalmente em animais, como por exemplo nas penas dos pavões, conchas e nas carapaças de alguns escaravelhos e são essencialmente usadas para sinalização, imitações do meio envolvente ou para selecionar parceiros.[15] No entanto cores estruturais também são, em menor quantidade, encontradas nas plantas com o intuito, por exemplo, de imitar as cores que podem ser observadas nos frutos frescos e nutritivos. A cor estrutural oferece uma aparência brilhante e uma cor intensa aos frutos, estes mantêm o aspeto iridescente, mesmo quando se libertam da planta e após a morte dos seus tecidos.[16] As cores estruturais, que certas plantas apresentam, ao contrário das plantas que contêm frutos com polpas e cores que se degradam, concedem a possibilidade de o processo de disseminação ser mais eficaz porque atraem mais a atenção dos animais, que podem assim funcionar como agentes dispersantes.

A *Pollia Condensata* é uma planta proveniente da floresta africana que produz bagas coloridas, sendo a cor predominante das mesmas, quando maduras, o azul metálico, figura 6.



**Figura 6** Fruto proveniente da *Pol-  
lia condensata*.

O fruto da *Pollia* não carece de qualquer tipo de pigmento, a sua cor é meramente proveniente da organização de nanofibrilas de celulose, que no caso, estão orientadas numa estrutura helicoidal, à semelhança da estrutura de uma mesofase colestérica, formando estruturas helicoidais esquerdas e direitas.[17] No entanto, cada célula individual gera cor independentemente da outra, dando assim origem a um efeito pixelizado. Devido à forma como é criada, a cor não desvanece, é uma cor estrutural, natural e sem toxicidade ao con-

trário da maioria dos corantes utilizados atualmente na indústria. O estudo deste tipo de estruturas é vital para compreender a evolução dos organismos, mas mais que isso serve de inspiração para a criação de novos materiais fotónicos.



#### D. Cores sintéticas

Aliado ao aumento do consumo dos corantes sintéticos surgem alguns problemas. Os corantes sintéticos são, inevitavelmente, libertados para o ambiente juntamente com as águas residuais, seja pelas indústrias que os fabricam ou pelos utilizadores em processos tão simples como por exemplo a lavagem da roupa.

Existe procura de materiais de baixo custo, mas eficazes para utilização nos processos de tratamento de águas no que toca à remoção e reutilização dos corantes e dos respetivos mecanismos de limpeza. É muito importante que as águas coradas sejam limpas e purificadas tendo em conta que os corantes têm um impacto muito negativo na fauna e flora pois facilmente se infiltram no ecossistema por se dissolverem com facilidade na água.[18]

A grande maioria dos corantes sintéticos utilizados na indústria é tóxica, cancerígena e mutagénica, sendo imprevisível o seu impacto uma vez libertados no ambiente. Devido ao crescimento da indústria têxtil, a libertação de corantes nas águas tem-se tornado uma das maiores fontes da sua poluição. Hoje em dia, é proibido libertar águas coradas para o meio ambiente.[19]

Existem muitos corantes sintéticos disponíveis no mercado tendo uma produção anual de aproximadamente  $7 \times 10^5$  toneladas. O *Crystal Violet* é um corante sintético muito utilizado na medicina veterinária, na produção de tintas de pintura, em impressão, etc. Tem propriedades antibacterianas e antifúngicas, no entanto, sabe-se que é tóxico em vários aspetos (por ser sintético) e mantém-se no meio ambiente por muito tempo devido a não ser biodegradável.[20]

Em geral os corantes podem ser removidos das águas a partir de uma grande quantidade de métodos como por exemplo por adsorção com carvões ativados, coagulação, ação bacteriana e oxidação química.[21] Visto que atualmente existe um grande interesse em que as técnicas de limpeza da água residual sejam baratas e de fácil aplicação são utilizadas as técnicas de adsorção para a limpeza das águas por serem técnicas simples e com alta eficiência. No entanto, não é possível realizar de modo simples a separação e reutilização dos materiais retirados das águas nem reutilizar os materiais ativados usados para os extrair.[21]

Considerando as propriedades únicas das estruturas celulósicas, que podem conjugar a forma com movimento e cor, neste trabalho são dadas novas funcionalidades às estruturas hierárquicas produzidas pelas plantas.

Será descrito como é feito o isolamento, a preparação e a caracterização de diferentes estruturas celulósicas que são depois utilizadas para a remoção de corantes existentes na água, nomeadamente o *Crystal Violet*. O material descrito é de custo reduzido, reciclável e muito eficaz na remoção do corante *Crystal Violet* da água. A produção e caracterização de estruturas em sílica obtidas a partir das estruturas celulósicas estudadas também serão abordadas neste trabalho.

## 2 Materiais e Métodos

### 2.1 Materiais

Para a realização deste trabalho utilizou-se sementes de *Erodium* recolhidas nos jardins da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa em fevereiro de 2018. Estas sementes foram secas à temperatura ambiente, sem luz incidente e armazenadas num exsiccador com humidade controlada. Utilizaram-se também bagas da planta *Pollia condensata* provenientes de Gongola, Nigéria.

Para isolar as estruturas celulósicas existentes nas plantas *Erodium* e *Pollia* foram usadas lentilhas de hidróxido de sódio (NaOH) CAS: 1310-73-2, fornecido por *eka*, bissulfito de sódio (HNaO<sub>3</sub>S) em mistura de NaHSO<sub>3</sub> e Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> CAS:7631-90-5, fornecido pela *Acros organics* e peróxido de hidrogénio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) CAS:7722-84-1, fornecido por *Valente e Ribeiro, Lda*. No que respeita à replicação da estrutura em sílica usou-se tetraetilortosilicato (TEOS) (C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>Si) CAS 78-10-4 *Sigma-Aldrich*.

Foram realizados ensaios de modo a determinar a eficiência, das estruturas celulósicas isoladas da haste do *Erodium*, na remoção do corante *Crystal Violet* (C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>ClN<sub>3</sub>) CAS:548-62-9 *Sigma-Aldrich* de uma fonte de água destilada.

### 2.2 Métodos

#### 2.2.1 Isolamento da estrutura celulósica do *Erodium* e da *Pollia*

Para isolar as estruturas com base celulósica recorreu-se a um tratamento químico semelhante ao descrito por *Mingwei zhu* para a produção de compósitos de madeira altamente transparentes e anisotrópicos.

As sementes foram imersas numa solução de 2:1 de NaOH (2.5M) e Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> com 0.4 M aquecida a 100 °C numa montagem com refluxo durante 3h. Após imersão as hastes das sementes foram passadas por água morna, de forma a remover os sais e colocadas numa solução aquosa de peróxido de hidrogénio (2.5M) durante 24 horas sob leve agitação. Concluídas as 24 horas obtiveram-se fitas que foram lavadas gentilmente com água e reservadas em etanol para posterior utilização.

### 2.2.2 Comportamento da haste de *Erodium* em relação ao corante

Para efetuar o estudo da capacidade de recolha e libertação de corante das fitas isoladas da haste da semente de *Erodium* prepararam-se três soluções mãe de corante *Crystal Violet* em solventes diferentes, água, etanol e acetona, todas com uma concentração de  $10^{-3}$  M. Para os estudos efetuados utilizaram-se soluções diluídas preparadas a partir da solução mãe em água, visto que em etanol e em acetona não se verifica o mesmo fenómeno.

Para o cálculo das concentrações das soluções diluídas usaram-se as seguintes expressões:

$$C_i = \frac{m_i}{V_i} \Leftrightarrow m_i = C_i V_i \quad (3)$$

Como a massa de corante se mantém constante tem-se que:

$$C_i V_i = C_f V_f \quad (4)$$

### 2.2.3 Vitrificação das estruturas celulósicas das fitas

Para vitrificar as estruturas celulósicas das fitas utilizou-se um procedimento semelhante ao descrito na referência [22] modificado do seguinte modo: as estruturas celulósicas provenientes da haste de *Erodium* foram imersas numa solução aquosa com 60% (volume/volume) de TEOS sob refluxo a 60 °C durante 3h. Outras concentrações de TEOS foram ensaiadas mas, verificou-se que para concentrações inferiores a 60% v/v as propriedades mecânicas das estruturas extraídas não eram as desejadas, ficavam quebradiças e difíceis de manusear. As estruturas foram de seguida retiradas da solução e colocadas numa mufla durante 8 horas, durante as primeiras 2 horas as fitas foram submetidas a uma temperatura de 250 °C, ficando com um aspeto acastanhado. Depois foram mantidas na mufla por mais 6 horas a 540° C e de seguida trazidas à temperatura ambiente dando origem a fitas brancas.

## 2.3 Caracterização das fitas de *Erodium*

### 2.3.1 Microscopia eletrónica de varrimento (MEV)

A microscopia eletrónica de varrimento foi utilizada para a caracterização morfológica das fitas de *Erodium*, preparadas através dos métodos descritos no ponto 2.2.1 e 2.2.3. Utilizaram-se dois microscópios para obtenção das imagens o Microscópio Eletrónico de Varrimento ZEISS, modelo DSM 962 e o *CrosssBeam Workstation (SEM-FIB) ZEISS Auriga*.

### 2.3.2 Microscopia ótica com luz polarizada (MOP)

As amostras da baga de *Pollia* preparadas com o tratamento do ponto 2.2.1 e as hastes de *Erodium* com o tratamento descrito em 2.2.1 e 2.2.3 foram observadas utilizando um microscópio ótico com luz polarizada, *Olympus BX51*, conectado a uma máquina fotográfica *Olympus DP73*.

### 2.3.3 Microscopia de força atômica (MFA)

As fitas de *Erodium* foram observadas num microscópio de força atômica Asylum MFP3D de forma a identificar a sua morfologia.

### 2.3.4 Espectroscopia de infravermelho

Com recurso à espectroscopia de infravermelho as hastes das sementes de *Erodium*, após os tratamentos descritos no ponto 2.2.1 e 2.2.3, foram caracterizadas quanto à sua composição química, tendo em conta a transmitância dos diferentes grupos presentes na amostra. Para esta caracterização utilizou-se um espectrofotómetro FTIR Thermo Nicolet 6700 à temperatura ambiente equipado com um porta amostras com cristal de diamante. Os espectros foram adquiridos com um ângulo de incidência de 45 ° num intervalo de número de onda compreendido entre 4500 a 500  $\text{cm}^{-1}$ .

### 2.3.5 Caracterização por DRX

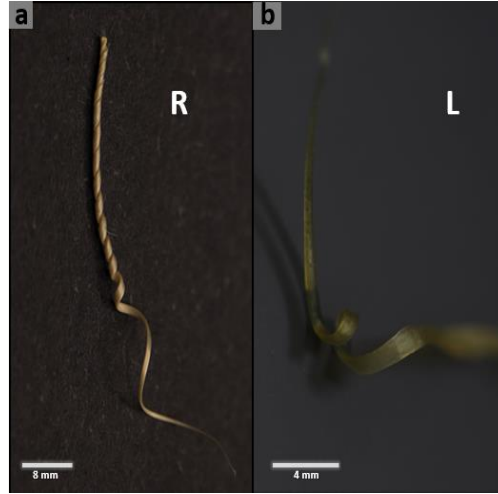
Para caracterizar estruturalmente as fitas de *Erodium* após os tratamentos descritos em 2.2.1 e 2.2.3 recorreu-se à técnica de difração de Raios-X. Efetuou-se as medições através de um difractor *PANalytical X'Pert PRO* com um ânodo de cobre ( $\lambda = 1.540593 \text{ \AA}$ ,  $\text{K}\alpha_1$ ). Os resultados foram registados num intervalo de  $2\theta$  compreendido entre os 10 ° e os 40 °.

### 2.3.6 Análise com Espectrofotómetro UV/VIS

As soluções de concentrações variadas de corante, utilizadas para o estudo da capacidade de remoção de corante utilizando a fita extraída da planta *Erodium*, foram mensuradas utilizando um espectrofotómetro UV/VIS T90 PG Instruments Ltd.

### 3 Apresentação resultados: *Erodium*

As fitas celulósicas, isoladas a partir das hastes que transportam as sementes da planta *Erodium*, apresentam a capacidade de formar hélices direitas (R), quando desidratadas e hélices esquerdas (L), na presença de água, figura 7. Ao contrário das hastes sem tratamento que só rodam à direita quando secas.[14]



**Figura 7** Fotografia da fita de *Erodium*: a) fita desidratada a rodar à direita (R); b) fita hidratada a rodar à esquerda (L).

*Aharoni et al.* explicaram através da aplicação de um modelo matemático a torção e a curvatura das hastes da semente de *Erodium*. [23] Considerando a curvatura espontânea,  $\bar{k}$ , e a torção espontânea,  $\bar{\tau}$ , determinam o passo da hélice bem como o ângulo do eixo helicoidal, de forma a caracterizar a hélice, através das seguintes equações:

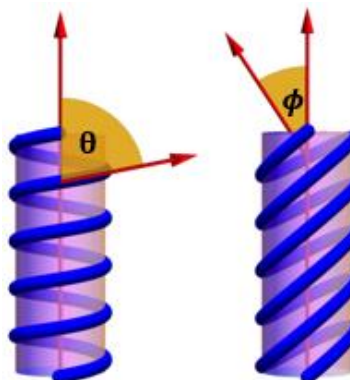
$$passo = \frac{2\pi\bar{\tau}}{\bar{k}^2 + \bar{\tau}^2} = \frac{\pi}{c(\alpha, \theta)}; \quad (5)$$

$$\text{ângulo do passo} = \tan^{-1}\left(\frac{\bar{\tau}}{\bar{k}}\right) = \frac{\pi}{2} - \phi; \quad (6)$$

Onde,

$$c(\alpha, \theta) = \frac{(1 - \alpha^2) \sin 2\theta}{4r\sqrt{\cos^2 \theta + \alpha^2 \sin^2 \theta}} \quad (7)$$

$\theta$  representa o ângulo que o corpo da haste faz com o eixo helicoidal e  $\phi$  é o ângulo perpendicular a  $\theta$  entre o eixo da haste e o eixo da hélice, como está representado na figura 8. O fator de contração das microfibrilas que depende da humidade é representado por  $\alpha$  e o raio da célula por  $r$ .



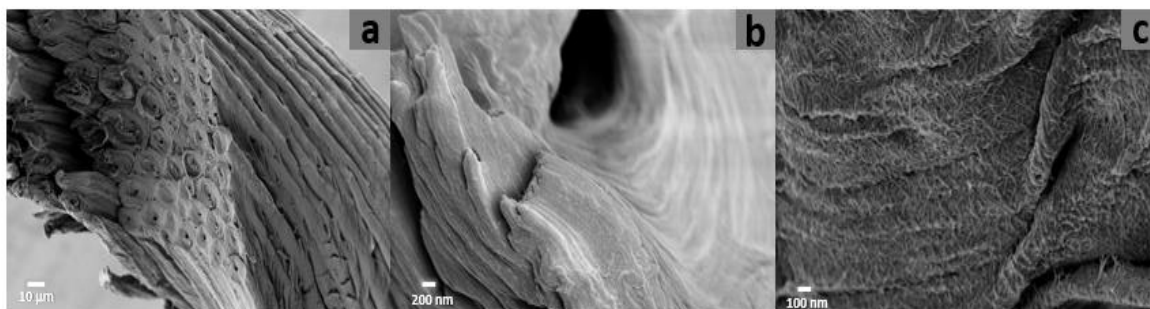
**Figura 8** representação esquemática que permite compreender o mecanismo observado nas hastes das sementes da planta *Erodium*, na presença de humidade (figura adaptada de [23]).

As fitas isoladas traduzem o princípio ativo das hastes das sementes do *Erodium* por continuarem a responder quando interagem com a água. Quando se retira a parte da lenhina, da hemicelulose e de outros compostos presentes na haste da semente, preservando a estrutura celulósica embebida numa matriz mole de polissacarídeos, criam-se interstícios que tornam as fitas celulósicas mais permeáveis à entrada e saída de água. As suas propriedades ativas dependentes da estrutura tridimensional de base celulósica produzida pela planta mantêm-se. Com base nesta transformação irei estudar a capacidade de usar este material como motor de limpeza hidráulico com capacidade de recolher e libertar de moléculas ou pequenas partículas.

### 3.1 Análise por MEV

As fitas foram observadas por microscopia eletrónica de varrimento com o propósito de obter informações sobre a sua morfologia. Analisou-se a superfície e a secção reta da fita representada, figura 7 a). É possível aferir que é composta por vários tubos, como era de esperar tendo em conta a literatura, com uma superfície rugosa cuja rugosidade parece não ser aleatória.[14] Nessa superfície, apresentada na figura 9 a) observam-se buracos na escala dos micrómetros, que devem auxiliar a entrada e saída de água nos tubos que são muito compridos tendo em conta o seu diâmetro. O corte transversal da fita revela a existência de tubos que não são totalmente circulares, essas secções circulares deformadas advêm do empacotamento dos tubos, que acontece após o tratamento, figura 9 a). Os tubos presentes nas hastes das sementes de *Erodium* antes de serem tratadas apresentam no seu interior estruturas fibrilares enroladas semelhantes a “carrinhos de linhas” que se transformam em estruturas lamelares após o tratamento das hastes, figura 9 b).

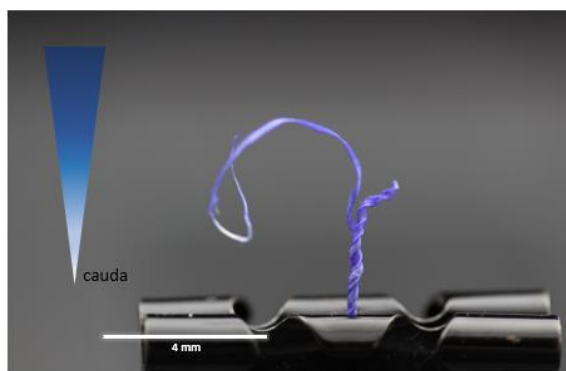
As paredes exteriores dos tubos que formam as fitas, figura 9 c), apresentam uma rugosidade superficial diferente quando observadas numa ordem de grandeza diferente.



**Figura 9** Observação por microscópio eletrónico de varrimento das estruturas presentes nas fitas: a) conjunto dos tubos com diâmetros da ordem dos micrómetros presentes nas fitas; b) secção reta de um dos tubos observados; c) parede exterior dos tubos.

### 3.2 Influência da forma helicoidal das fitas na recolha de corante da água

De acordo com a literatura, a haste da semente de *Erodium* apresenta duas regiões distintas, uma cauda que não responde à humidade e uma parte helicoidal (R) ativa. É de esperar que as fitas isoladas apresentem estas duas regiões. Com o intuito de provar esta premissa colocaram-se as fitas numa solução aquosa com um corante azul. As fitas viraram à esquerda, alteraram a sua colorimetria, de amarelado para a cor azul, observando-se um gradiente de cor ao longo da fita, figura 10. A cauda ficou significativamente menos colorida que a parte helicoidal. A presença de corante na fita comprova a existência de uma camada mais ativa, na captura do soluto existente na água, que outra com fraca capacidade de recolha. Estas propriedades revelaram a capacidade que estas fitas possuem na remoção do corante da água.



**Figura 10** Fotografia da fita de *Erodium* seca após ser imersa numa solução aquosa de corante.

### 3.2.1 Quantificação da capacidade de separação do corante/liquido

Para quantificar a concentração de um soluto num solvente pode recorrer-se à utilização de espectrofotómetro do visível e ultravioleta e à lei de *Lambert-Beer*. [24]

Este método foi utilizado para a quantificação da concentração do corante *CV* em soluções aquosas após imersão das fitas de *Erodium* nessas soluções. No entanto, antes de realizar qualquer medição, como o corante utilizado muda de cor com o pH tornando-se transparente numa solução básica, mediram-se os valores de pH das soluções antes e depois da imersão das fitas. [25] Os resultados estão apresentados na tabela 1 e mostram que a fita não provoca a variação do pH das soluções.

**Tabela 1** Valores de pH das soluções utilizadas para o estudo de captura de corante.

	pH
Água ultrapura	6.37
Água ultrapura + <i>CV</i>	6.28
Água ultrapura + <i>CV</i> (depois de introduzir a haste)	6.51

A quantidade de energia radiante absorvida, depende da concentração de soluto na solução e pode ser convertida, através da lei de *Lambert-Beer*, depois da determinação da reta de calibração em valores de concentração. Esta lei mostra que para uma dada substância e um dado comprimento de onda a absorvância ( $A$ ) é diretamente proporcional à concentração da espécie absorvente. Admitindo que se faz incidir sob a amostra um feixe de radiação monocromática de intensidade  $I_0$  e que esta ao passar através da solução reduz a intensidade para  $I$ , devido à absorção por parte da substância a medir, tem-se a relação:

$$A = -\log \frac{I}{I_0} \quad (8)$$

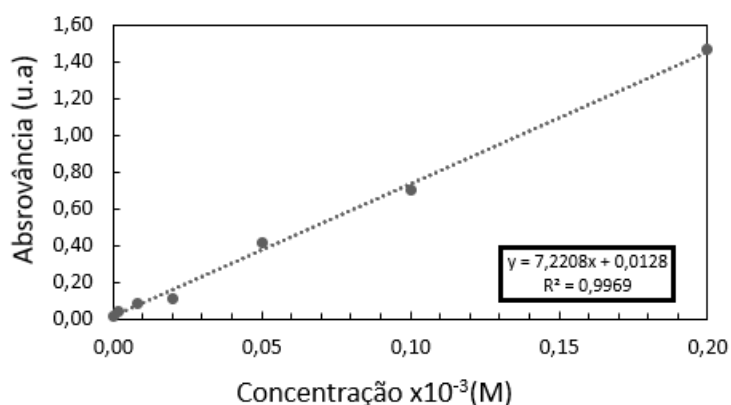
A lei de *Lambert-Beer* só se aplica quando se utilizam soluções muito diluídas, com uma concentração inferior a  $10^{-3}$  M devido fundamentalmente a dois motivos.

O primeiro é que a distancia média entre as espécies responsáveis pela absorção diminui com o aumento da concentração, podendo chegar a um ponto que afeta a distribuição de cargas das espécies vizinhas. Esta interação faz variar a possibilidade de as espécies absorverem a um dado comprimento de onda da radiação. Como o grau de interação é dependente da concentração, a ocorrência deste fenómeno provoca desvios na linearidade da lei de *Beer*.



O segundo motivo é que para concentrações bastantes elevadas há uma variação do índice de refração da solução. Como a absorção é função do Índice de refração observam-se desvios à linearidade.

Tendo em conta os limites da lei utilizaram-se soluções com uma diluição controlada a partir de uma solução mãe com concentração de  $10^{-3}$  M para obter a reta de calibração apresentada na figura 11.



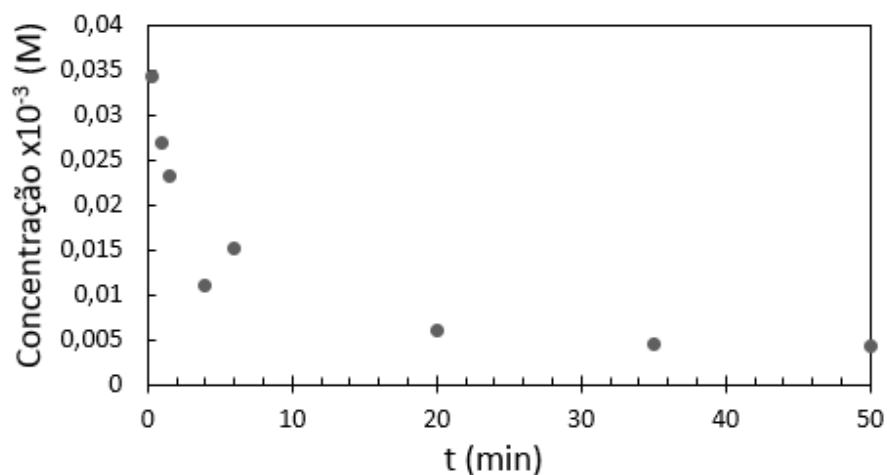
**Figura 11** Gráfico da reta de calibração das soluções diluídas de CV.

Segundo a lei de *Beer* traça-se a melhor reta que passa pelos pontos experimentais, se o erro de que vem afetada a ordenada na origem desta reta englobar a origem, admite-se que a reta passa por este ponto, dentro dos erros experimentais, e o sistema segue a lei. Tendo em conta a tabela 2 podemos afirmar que a ordenada na origem está incluída no intervalo de confiança.

**Tabela 2** Valores da reta de calibração e respetivos erros associados.

m ( $M^{-1}$ )	7220	$\pm 178$
b (u.a.)	0.01	$\pm 0.02$

A partir da reta de calibração escolheu-se uma concentração intermédia de  $6.0 \times 10^{-5}$  M. Prepararam-se 8 soluções com essa concentração onde foram colocados em média 10.5 g de *Erodium* durante tempos de imersão diferentes. As concentrações foram calculadas através da reta de calibração e apresentadas na figura 11.

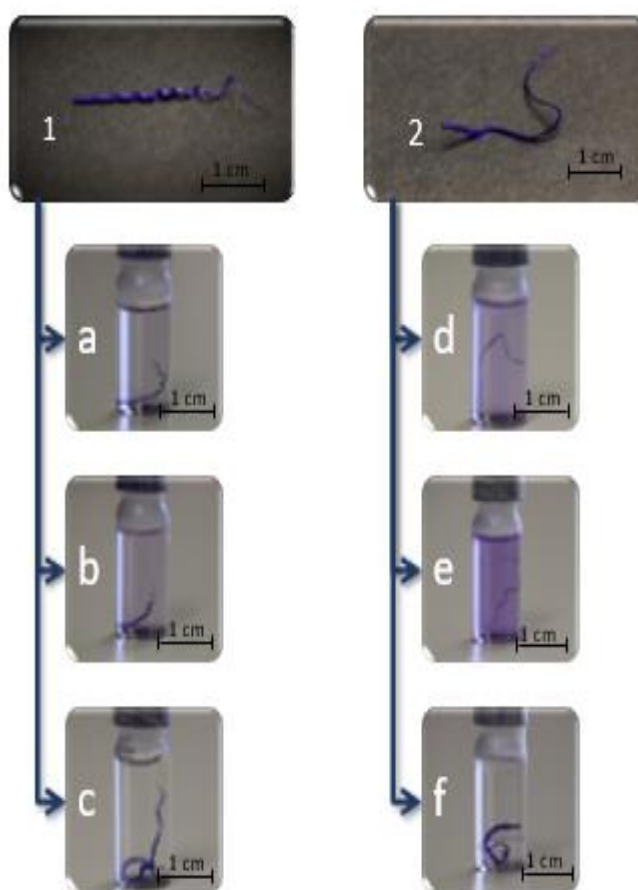


**Figura 12** Gráfico da concentração final das soluções aquosas de CV após imersão do *Erodium* em função do tempo.

No gráfico da figura 12 é possível observar que as fitas de *Erodium* atingem um nível de saturação quando ficam submersas mais que 30 min. Para continuar a retirar o corante da solução é necessário colocar hastes limpas.

### 3.2.2 Forma/capacidade de libertação do corante pelas fitas em diferentes solventes

A fita de *Erodium* tem a capacidade de retirar corante de água, é um bom mecanismo de limpeza. De forma a verificar se é possível limpar a fita depois desta ter sido retirada da água corada utilizaram-se três solventes, a acetona, o etanol e água. No esquema da figura 13 podemos verificar que independentemente do estado inicial a fita não liberta corante na água. Quando colocada em acetona observa-se uma ligeira libertação de corante, mas não fica totalmente lavada. No entanto, exibe a capacidade de ser lavável quando é colocada hidratada em etanol e apresenta-se capaz de voltar a ser utilizada para retirar corante e lavada de novo até pelo menos 25 vezes. Quando a fita está corada e seca, pode ser colocada em água e de seguida em etanol e o resultado matem-se o mesmo. A capacidade de recolha e libertação de partículas da haste da semente de *Erodium* depende da sua morfologia.



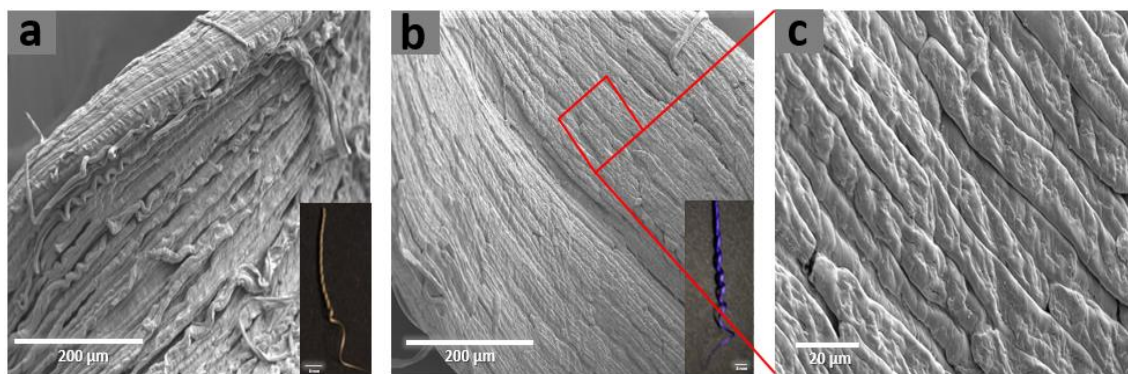
**Figura 13** Fotografias das fitas de *Erodium*: 1) fita após ser imersa numa solução aquosa de corante e seca à temperatura ambiente; 2) fita após ser mergulhada numa solução aquosa de corante; a) e d) fita mergulhada em acetona; b) e e) fita mergulhada em etanol; c) e f) fita de *Erodium* mergulhada em água.

Verificou-se então que a fita que traduz o princípio ativo da haste de *Erodium* tem a capacidade de mudar de forma de R para L em água. A mudança de conformação da hélice implica a recolha contínua e irreversível de partículas nanométricas e/ou de moléculas de corante existentes na solução aquosa. As partículas recolhidas permanecem sempre dentro da estrutura celulósica enquanto esta se mantiver em água ou quando a estrutura seca na conformação R. Se na conformação R a fita com partículas for colocada em etanol ou acetona a conformação R permanece e as partículas ficam retidas na estrutura ativa celulósica das fitas. No entanto se a fita com as partículas permanecer molhada (conformação L) e for mergulhada em etanol ou acetona a conformação L matem-se e as partículas são libertadas.

A estrutura hidromórfica helicoidal celulósica impressa pela planta apresenta a capacidade de rodar à direita quando seca. A mudança da haste de R para a forma desenrolada na presença de água com partículas não implica a remoção das mesmas. A fita isolada, no âmbito deste trabalho, tem a capacidade adicional de mudar de R para L.

### 3.2.3 Análise com MEV das fitas

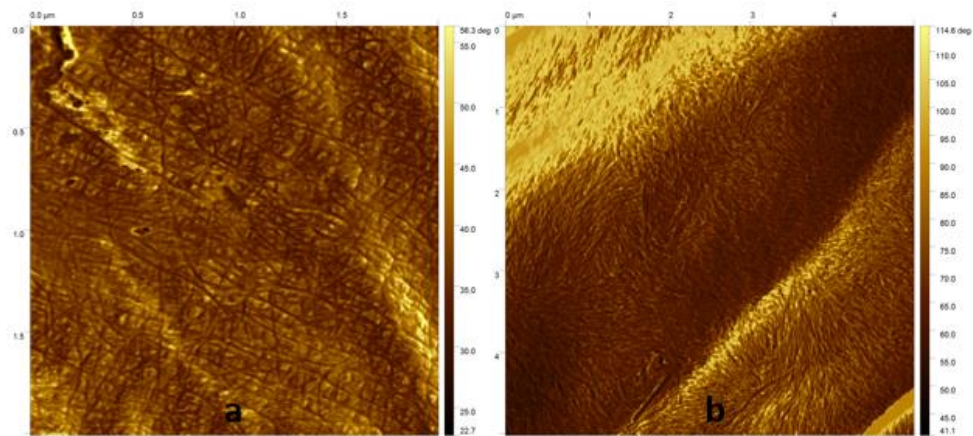
A superfície da fita de *Erodium* é muito diferente quando esta contem na sua estrutura corante. Na figura 14 encontram-se as fotografias da camada mais ativa que tem maior capacidade de recolher corante. Existe uma diferença bastante significativa, os microtubos na figura 14 b) e c) estão claramente mais preenchidos que os da figura 14 a).



**Figura 14** Observação ao microscópio eletrónico de varrimento da camada interior (ativa) da fita de *Erodium*: a) fita desidratada e sem corante; b) fita desidratada com corante; c) ampliação da superfície seca da fita de *Erodium* com corante.

### 3.2.4 Análise com MFA

Com a intenção de perceber se a fita de *Erodium* tem capacidade de recolher partículas sem ser as de corante colocou-se a mesma numa solução de nanopartículas de celulose e estudou-se a sua superfície com o microscópio de força atómica. As imagens superficiais geradas pelo MFA encontram-se na figura 15, onde se pode verificar uma clara diferença na rugosidade das superfícies o que indica a presença das nanopartículas na fita.



**Figura 15** Análise superficial com o microscópio de força atómica: a) superfície da fita de *Erodium* b) fita após ser mergulhada numa solução de nanopartículas de celulose.



### 3.3 Caracterização e estudo da fita de vidro

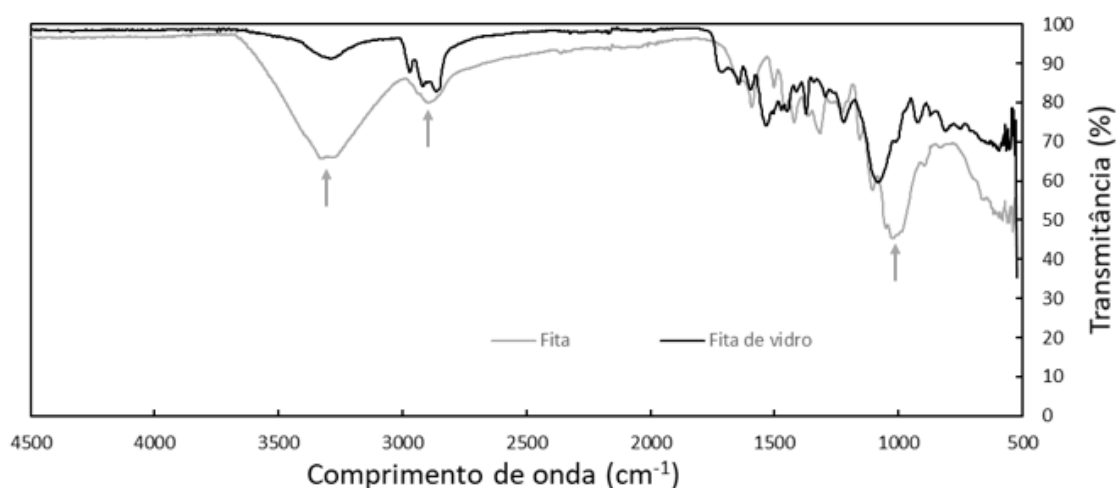
A fita da semente de *Erodium* apresenta capacidades muito interessantes no que toca à remoção de partículas da água e libertação das mesmas. Esta remoção e libertação parece estar, não só, mas diretamente associada à sua organização estrutural, visto que só tem estas capacidades quando se apresenta a rodar à esquerda. Para compreender melhor a organização da estrutura da fita congelou-se a sua estrutura, obtendo-se uma fita em vidro como a representada na figura 16.



**Figura 16** Fotografia da fita de vidro após ser retirada da mufla.

#### 3.3.1 Análise por espectroscopia no infravermelho

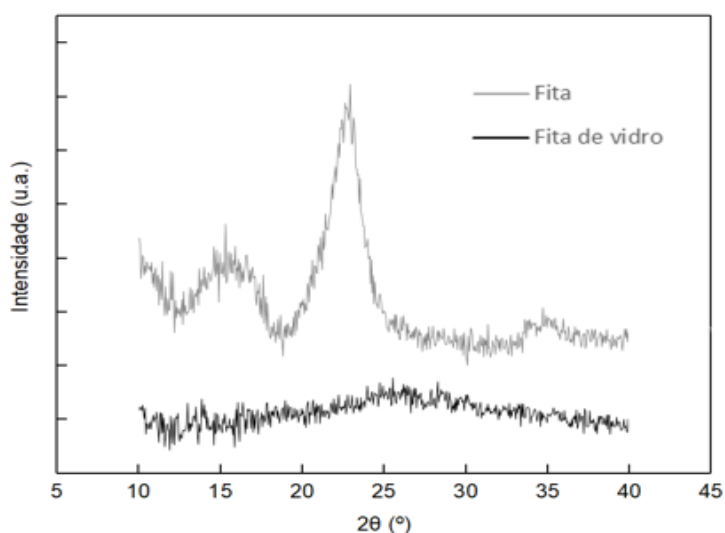
A espectroscopia FTIR foi realizada nas fitas da semente *Erodium* e nas fitas de vidro, os espectros obtidos foram comparados com a literatura, permitindo analisar a estrutura química antes e depois da vitrificação. A partir da figura 17 é possível verificar a presença dos picos característicos da celulose de 3311, 2888 e 1020  $\text{cm}^{-1}$  que correspondem às ligações O-H, C-H e C-O, respetivamente.[26] Esses picos perdem a intensidade e deixam de ser característicos quando se transforma a fita em vidro, com o precursor de sílica TEOS, o que confirma que a estrutura tridimensional da haste da semente de *Erodium* perdeu a sua base celulósica.



**Figura 17** Espectro de infravermelho em modo transmitância: linha a cinzento) fita de *Erodium*; linha a preto) fita de *Erodium* em vidro.

### 3.3.2 Análise por difração de Raios-X das fitas de vidro

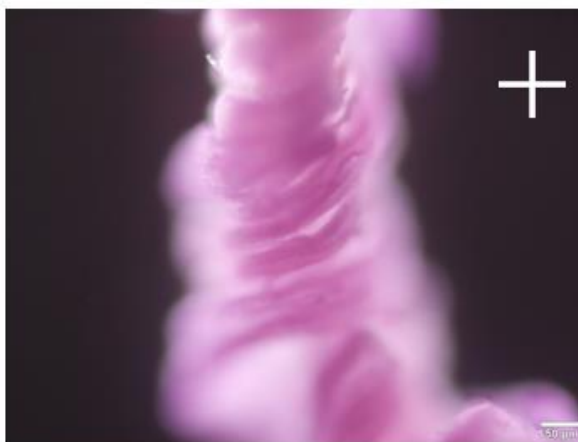
A partir do difractograma da figura 18 é possível avaliar qualitativamente que a fita da semente de *Erodium* apresenta as mesmas características de difração que se observam na celulose cristalina com  $2\theta$  aproximado de  $16^\circ$  e  $24^\circ$ . [22] Após vitrificação, a estrutura celulósica passa a ser com base em sílica mesoporosa sendo que análise não mostra qualquer pico associado à celulose.



**Figura 18** Difractograma obtido para: cinzento) fita de *Erodium*; preto) fita de vidro.

### 3.3.3 Análise por MOP

A fitas de vidro mesoporoso foram observadas através de microscopia ótica de polarizada, entre polarizadores cruzados. É possível observar na figura 19 que a estrutura da fita se mantém preservada. Apesar de se tratar de um vidro amorfo esta fita apresenta um comportamento anisotrópico quando a sua estrutura está preenchida com água.

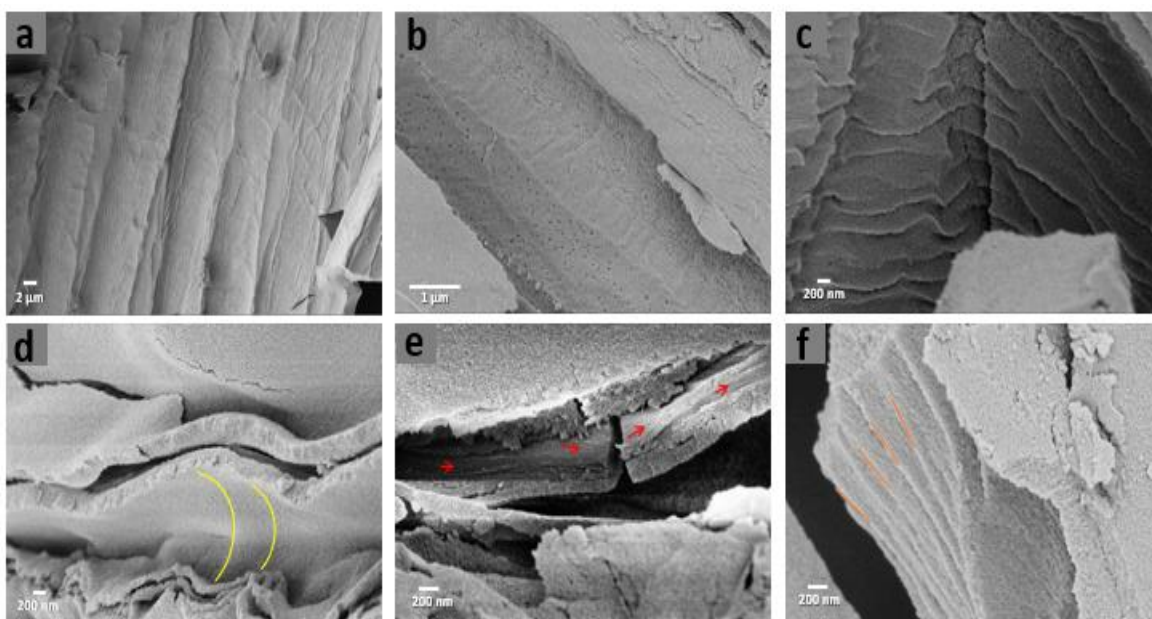


**Figura 19** Fotografia da fita de vidro obtida através do microscópio ótico com luz polarizada no estado hidratado, com a sua conformação em hélice, entre polarizadores cruzados.



### 3.3.4 Análise por MEV

A fita de *Erodium* em vidro foi também analisada por microscopia eletrônica de forma a obter mais informação sobre a sua morfologia. Através das imagens obtidas apresentadas na figura 20 é clara a semelhança que existe entre a fita de *Erodium* e a fita de vidro. A estrutura tridimensional celulósica da fita não se perde após este tratamento, pode afirmar-se que é uma réplica da mesma e que o esqueleto celulósico, constituído por microtubos, responsável pelo movimento higroscópico permanece igual. Para além de ter mantido a estrutura ajudou a compreender melhor o mecanismo dos tubos que a constituem. No estado de vidro mesoporoso, a fita, apresenta configurações que não eram tão perceptíveis quando esta era uma estrutura com base celulósica. Os tubos, quando vitrificados, aparentam possuir uma certa organização na direção perpendicular à direção do tubo sendo que na figura 20 d) parecem existir estruturas de *Bouligand*. No que toca aos itens c), e) e f) da figura 20, mostram a existência de camadas que parecem ser distintas entre si e apresentarem direções diferentes.

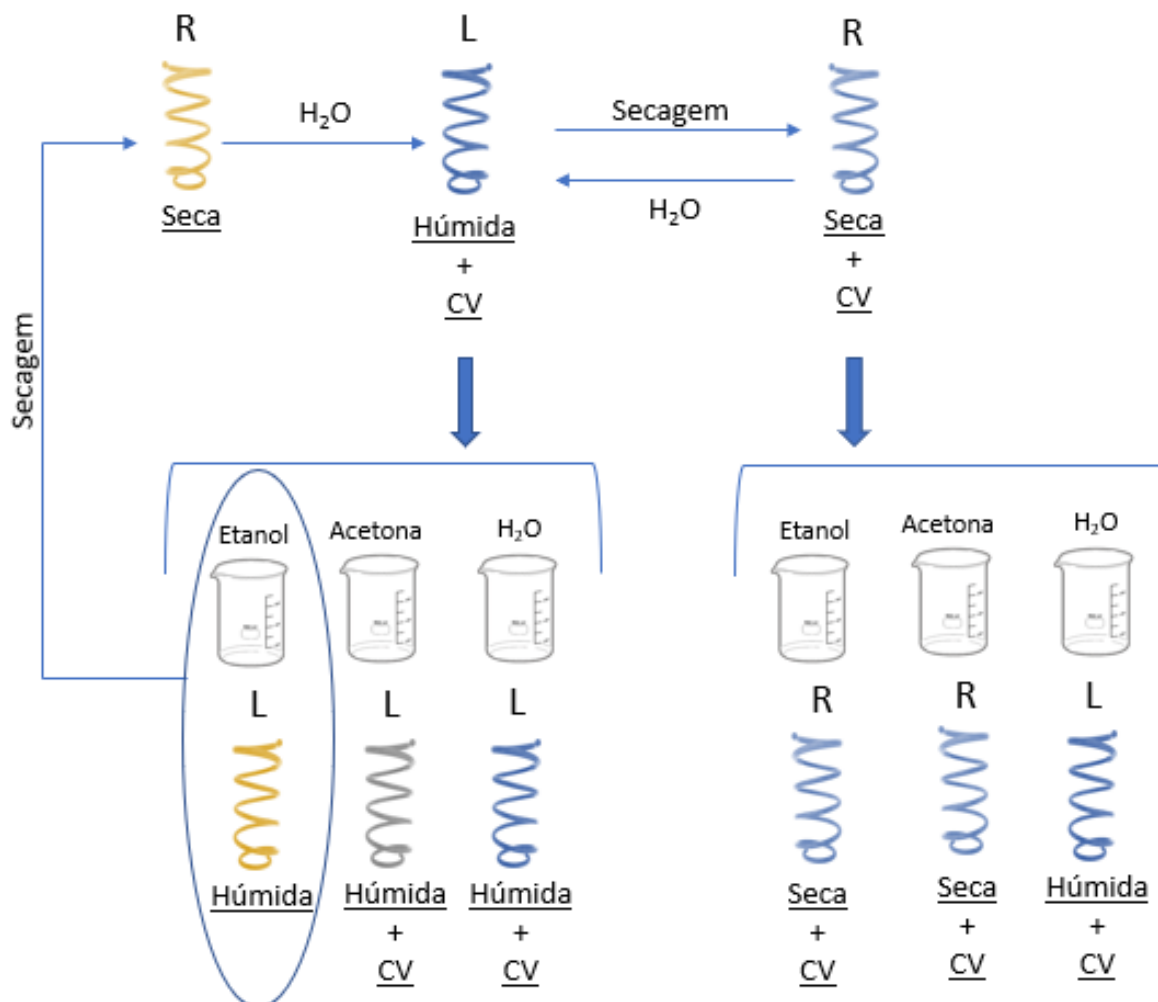


**Figura 20** Observação no microscópio eletrónico de varrimento (MEV) da fita de vidro: a) superfície dos microtubos; b) interface entre os microtubos; c) e f) superfície interior dos microtubos; d) superfície dos microtubos com o aparecimento de estruturas de *Bouligand*; e) Interior das paredes dos microtubos.



## 4 Discussão de resultados referentes ao *Erodium*

Considerando os resultados obtidos foi feito um esquema resumo que consta na seguinte figura:



**Figura 21** Esquema do comportamento da fita em relação à retenção, remoção e liberação de corante.

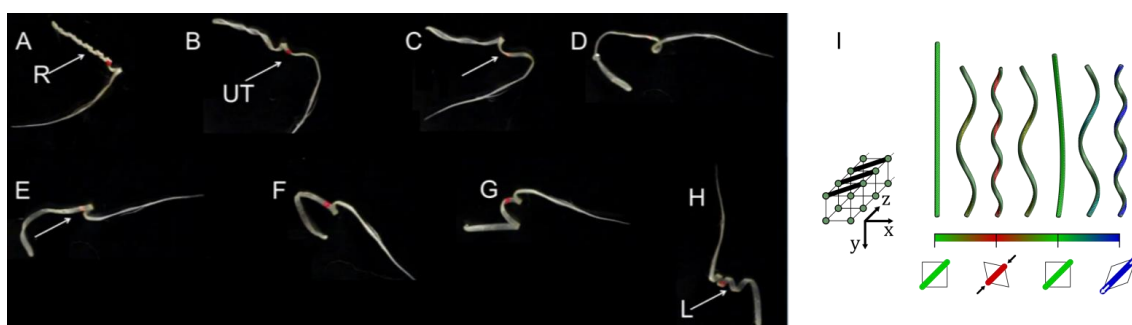
A fita quando é colocada seca, a rodar à direita (R), dentro de uma solução aquosa com o corante *Crystal Violet* vira à esquerda (L) e adsorve corante, retirando-o da água. Se esta fita secar volta para a configuração R e continua com o corante na sua estrutura. Por conseguinte, se for de novo colocada em água volta para a configuração L e não liberta as partículas de corante na água. Desta forma conseguimos obter o mesmo estado através de dois processos diferentes.

A partir de uma fita que esteja na configuração L e com corante na sua constituição podemos inferir que esta mantém a sua hélice a rodar à esquerda e liberta o corante em acetona e em

etanol, sendo que quando é imersa em etanol a fita liberta o corante praticamente na totalidade, o que não acontece com a acetona.

Quando a fita é colocada seca (na configuração R) com corante em água limpa não há libertação do mesmo e a fita muda para a configuração L. No caso de quando é colocada a virar à esquerda em acetona ou etanol a sua forma é preservada e não há qualquer libertação de corante.

O seguinte modelo simplificado, figura 22, foi utilizado para tentar compreender o enrolamento das fitas à direita e à esquerda na presença de água sem a adição de corante.[27]

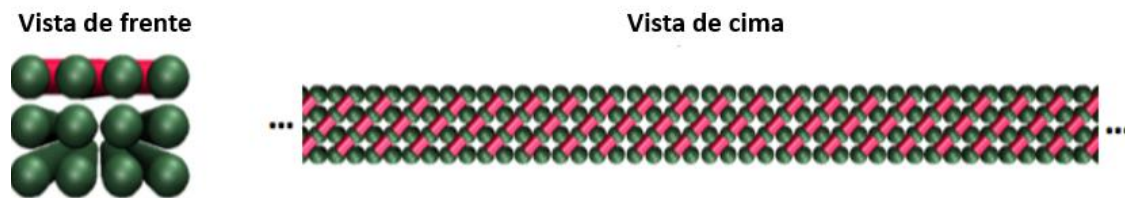


**Figura 22** Fitas hidratadas com curvatura intrínseca e torção. A sequência de (A) - (H) ilustra a hidratação da fita em água: (A) seca e (H) fita molhada. A fita muda de forma na água de uma conformação direita (R) para uma hélice esquerda (L) através da formação de uma perversão (setas brancas em (B), (C) e (E)). Enquanto a hélice R é torcida, a hélice L é curva e torcida. A transparência da fita também muda à medida que incha na água. (I) Simulações da dinâmica molecular da evolução da forma de um filamento elástico com curvatura intrínseca e torção após secagem (hélice direita) e inchamento (hélice esquerda). Estas simulações descrevem qualitativamente bem os movimentos higroscópicos das fitas à base de celulose.[27]

Considerou-se que os microtubos (Figura 9 a)), que formam as fitas e que atuam cooperativamente, possuem curvatura intrínseca e torção. A curvatura intrínseca dos tubos pode ser explicada pela presença de dois materiais que expandem/contraem, na presença/ausência de água, de modo diferente. A presença de fibras celulósicas mais rígidas, enroladas em torno de uma matriz mole formada, essencialmente, por polissacarídeos e que pode expandir facilmente na presença de água, parece justificar a curvatura intrínseca dos tubos. Por outro lado, o enrolamento das fibras celulósicas, em torno da matriz de polissacarídeos, na forma de hélices direitas obliquas pode justificar a torção dos microtubos.

O modelo desenvolvido considera que a inversão da conformação R para L das fitas na ausência/presença de água se deve à compressão/expansão das mesmas devido a forças que atuam assimetricamente (segundo as diagonais da fita, Figura 22 (I)). Durante o ciclo de compressão, que corresponde à secagem das fitas, a haste enrola e adota uma conformação helicoidal R com curvatura e torção. A região de compressão, representada com as cores que variam de verde a vermelho permanece na região interna da hélice. Quando a estrutura começa a expandir a fita desenrola, atingindo uma conformação desenrolada a partir da qual começa a rodar no sentido

inverso L. A troca de conformação é precedida de uma mudança de lado, representada com cores que variam de verde para azul, em que a região de expansão aparece agora na região externa da hélice, figura 23.



**Figura 23** Matriz usada na simulação onde filamentos foram organizados.

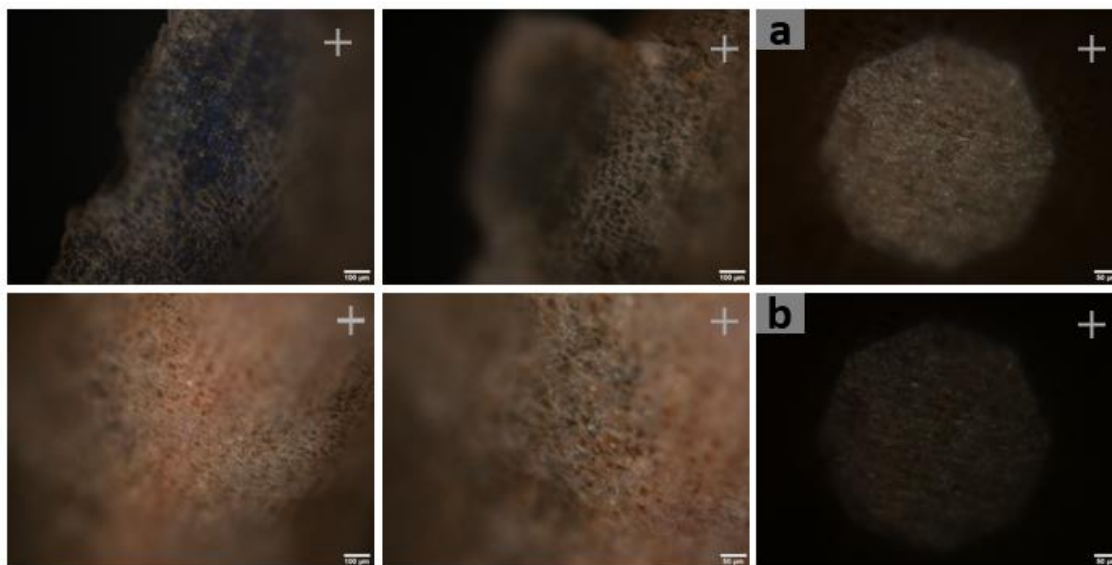


## 5 Discussão e Caracterização dos resultados obtidos para a baga de *Pollia condensata*

A baga da *Pollia condensata* tem, tal como a haste de *Erodium* uma estrutura tridimensional celulósica única, com propriedades fotónicas que podem ser de grande interesse para aplicação na indústria se, por exemplo, utilizadas como moldes. De forma a perceber se é possível replicar a cor estrutural presente na *Pollia* e congelar essas cores utilizaram-se os mesmos tratamentos da fita de *Erodium*.

### 5.1 Análise por MOP

A estrutura da camada exterior da baga de *Pollia condensata* após o mesmo tratamento que se dá à fita de *Erodium* mantém a sua cor estrutural. Nas fotografias da figura 24 podemos observar que a estrutura celulósica da baga, preenchida com etanol, matem as cores mais características, o azul que desaparece à medida que o etanol evapora e o vermelho que se matem. Por toda a baga observam-se picos de cor, esverdeados, mais brilhantes que quando observados entre polarizadores cruzados se conseguem ver seja no canal direito ou no canal esquerdo.



**Figura 24** Fotografia em reflexão ao microscópio ótico polarizado da camada envolvente da baga de *Pollia* com etanol: a) canal esquerdo; b) canal direito.





## 6 Conclusões e perspectivas futuras

Até ao momento foi provado que a haste da semente de *Erodium* apresenta movimento higroscópico reversível e que o seu princípio ativo pode ser isolado através de um tratamento químico que origina fitas que traduzem o esqueleto celulósico responsável pelo movimento da haste. Essas fitas têm a capacidade de rodar à direita quando estão desidratadas e de rodar à esquerda na presença de água, enquanto a haste original que transporta as sementes se diferencia por apenas ter a capacidade de virar à direita e desenrolar na presença de humidade.

O trabalho que conduziu à presente dissertação teve como objetivo estudar a capacidade de recolha de partículas por parte de fitas extraídas das hastes que transportam as sementes da planta *Erodium*. Observou-se, pela primeira vez, que esta fita tem a capacidade de recolher e libertar nanopartículas partículas de celulose e corantes de água quando roda à esquerda e armazena-os sem qualquer libertação quando roda à direita. Provou-se também com este trabalho que estas fitas assim como as estruturas celulósicas existentes nas bagas da *Pollia*, podem ser utilizadas como moldes para obter estruturas hierárquicas de sílica.

No que diz respeito aos estudos de limpeza do corante, *Crystal Violet*, da água a fita de *Erodium* revelou-se muito eficaz, sendo que para cada grama de CV em solução aquosa são necessárias aproximadamente  $0.3 \times 10^3$  g de *Erodium*. As fitas mostram ser seletivas no que toca à libertação do corante, uma vez que retiram as partículas da solução aquosa e não voltam a libertá-las na água. Após 25 ciclos permanecem ativas. Dos solventes estudados o etanol revelou ser o melhor para limpar a fita. Para além de ser o melhor em termos de capacidade de limpeza, também é o melhor em termos de reutilização. Este devido ao seu baixo ponto de ebulição é facilmente reutilizável, para além de que o corante em pó também pode ser reutilizado.

Relativamente à caracterização das fitas de sílica mesoporosa confirmou-se que a sua estrutura é uma réplica rígida da estrutura da fita com base celulósica. Não mantém as características de funcionamento da fita, mas mantém a estrutura hierárquica, nomeadamente os microtubos que permitem a entrada e saída de líquidos como a água e o etanol.

Considerando o trabalho realizado para o isolamento das estruturas fotónicas celulósicas presentes na *Pollia* foi demonstrado que é possível obter réplicas com propriedades óticas semelhantes. Relativamente à produção das estruturas de sílica é necessária a otimização do processo.

Prevê-se que com base neste estudo possam vir a ser desenvolvidos novos tipos de filtros seletivos provenientes de uma fonte natural e renovável, que para além de serem de baixo custo são totalmente reutilizáveis, permitindo a extração e eventual reaproveitamento das partículas por eles recolhidas devido à mudança helicoidal conformacional que apresentam.



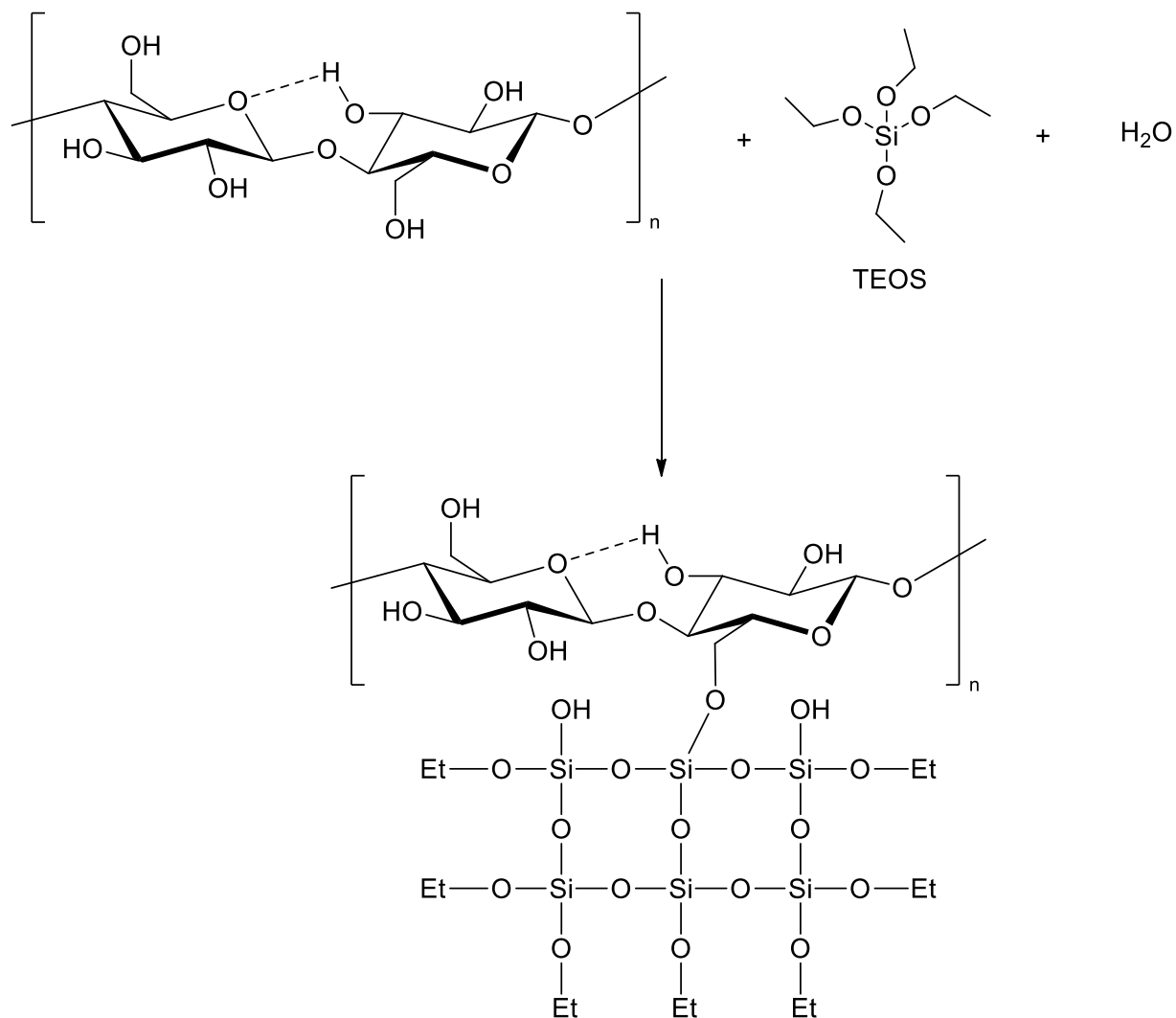
## 7 Referências

1. Poletto, M., V. Pistor, and A. Zattera, *Structural Characteristics and Thermal Properties of Native Cellulose*, in *Cellulose - Fundamental Aspects*, T.G.M.V.D. Ven, Editor. 2013, IntechOpen Limited: London, UK. p. 45-68.
2. Marques-Marinho, F.D. and C.D. Vianna-Soares, *Cellulose and Its Derivatives Use in the Pharmaceutical Compounding Practice*, in *Cellulose, Medical, Pharmaceutical and Electronic Applications*, T.G.M.V.D. Ven, Editor. 2013, IntechOpen Limited: London, UK. p. 141-162.
3. Martins, A.F., *Os Cristais Líquidos*. Colóquio / Ciências, 1991. **3**(7): p. 3-25.
4. Prelog, V., *Chirality in chemistry*. Journal Molecular Catalysis, 1976. **1**(3): p. 159-172.
5. Nguyen, T.D., et al., *Iridescent cellulose nanocrystal films: the link between structural colour and Bragg's law*. European Journal of Physics, 2018. **39**(4).
6. Fernandes, S.N., et al., *Mind the Microgap in Iridescent Cellulose Nanocrystal Films*. Advanced Materials, 2017. **29**(2).
7. Jung, W., W. Kim, and H.Y. Kim, *Self-burial mechanics of hygroscopically responsive awns*. Integrative and Comparative Biology, 2014. **54**: p. E105-E105.
8. Elbaum, R. and Y. Abraham, *Insights into the microstructures of hygroscopic movement in plant seed dispersal*. Plant Science, 2014. **223**: p. 124-133.
9. Burgert, I. and P. Fratzl, *Plants control the properties and actuation of their organs through the orientation of cellulose fibrils in their cell walls*. Integrative and Comparative Biology, 2009. **49**(1): p. 69-79.
10. Ghafouri, R. and R. Bruinsma, *Helicoid to spiral ribbon transition*. Physical Review Letters, 2005. **94**(13).
11. Kennedy, C.J., et al., *Hydration effects on spacing of primary-wall cellulose microfibrils: a small angle X-ray scattering study*. Cellulose, 2007. **14**(5): p. 401-408.
12. Elbaum, R., S. Gorb, and P. Fratzl, *Structures in the cell wall that enable hygroscopic movement of wheat awns*. Journal of Structural Biology, 2008. **164**(1): p. 101-107.
13. Evangelista, D., S. Hotton, and J. Dumais, *The mechanics of explosive dispersal and self-burial in the seeds of the filaree, *Erodium cicutarium* (Geraniaceae)*. Journal of Experimental Biology, 2011. **214**(4): p. 521-529.
14. Abraham, Y., et al., *Tilted cellulose arrangement as a novel mechanism for hygroscopic coiling in the stork's bill awn*. Journal of the Royal Society, Interface, 2012. **9**(69): p. 640-647.
15. Nguyen, T.-D. and M.J. MacLachlan, *Double Twisted Photonic Honeycomb Frameworks with Mesoporous Structures*. 2019. **0**(0): p. 1801275.
16. Parker, A.R., *515 million years of structural colour*. Journal of Optics a-Pure and Applied Optics, 2000. **2**(6): p. R15-R28.

17. Vignolini, S., et al., *Pointillist structural color in Pollia fruit*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2012. **109**(39): p. 15712-15715.
18. Ngah, W.S.W., L.C. Teong, and M.A.K.M. Hanafiah, *Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review*. Carbohydrate Polymers, 2011. **83**(4): p. 1446-1456.
19. Schwarzenbach, R.P., et al., *Global Water Pollution and Human Health*. Annual Review of Environment and Resources, Vol 35, 2010. **35**: p. 109-136.
20. Mashkoo, F., et al., *Exploring the Reusability of Synthetically Contaminated Wastewater Containing Crystal Violet Dye using Tectona grandis Sawdust as a Very Low-Cost Adsorbent*. Scientific Reports, 2018. **8**.
21. Naderi, P., et al., *Efficient removal of crystal violet from aqueous solutions with Centaurea stem as a novel biodegradable bioadsorbent using response surface methodology and simulated annealing: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies*. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018. **163**: p. 372-381.
22. Shopsowitz, K.E., et al., *Free-standing mesoporous silica films with tunable chiral nematic structures*. Nature, 2010. **468**: p. 422.
23. Aharoni, H., et al., *Emergence of Spontaneous Twist and Curvature in Non-Euclidean Rods: Application to Erodium Plant Cells*. Physical Review Letters, 2012. **108**(23): p. 238106.
24. Gonçalves, M.L.S.S., *Métodos instrumentais para análise de soluções : análise quantitativa*. 4 ed. 2001: Fundação Calouste Gulbenkian.
25. Sun, P., et al., *Efficient removal of crystal violet using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-coated biochar: the role of the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and modeling study their adsorption behavior*. Scientific Reports, 2015. **5**: p. 12638.
26. Gaspar, D., et al., *Nanocrystalline cellulose applied simultaneously as the gate dielectric and the substrate in flexible field effect transistors*. Nanotechnology, 2014. **25**(9): p. 094008.
27. Almeida, A.P.C., et al., *Reversible water driven chirality inversion in cellulose-based helices isolated from Erodium awns*. Soft Matter, 2019. **15**(13): p. 2838-2847.

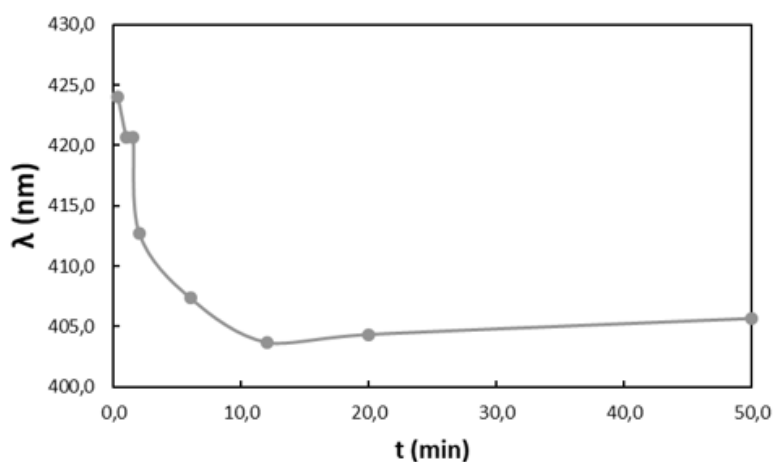
## 8 Anexos

A representação da reação referente ao tratamento de vitrificação pode ser explicada através de:



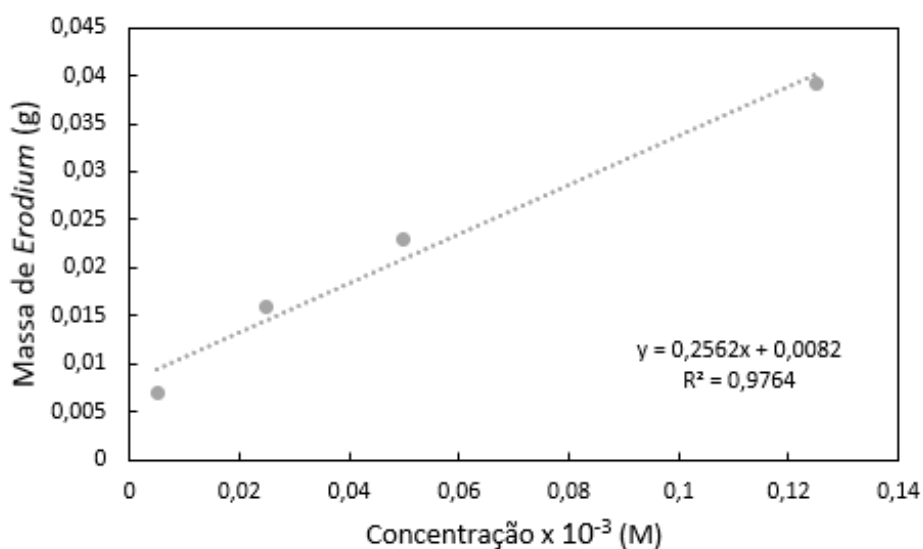
**Figura A1** Esquema representativo da criação de rede de sílica ativada pelo precursor TEOS.

Quando se observa em reflexão as fitas de *Erodium* coradas e secas, é possível constatar que a cor intensifica quando ficam imersas na solução com corante por mais tempo.



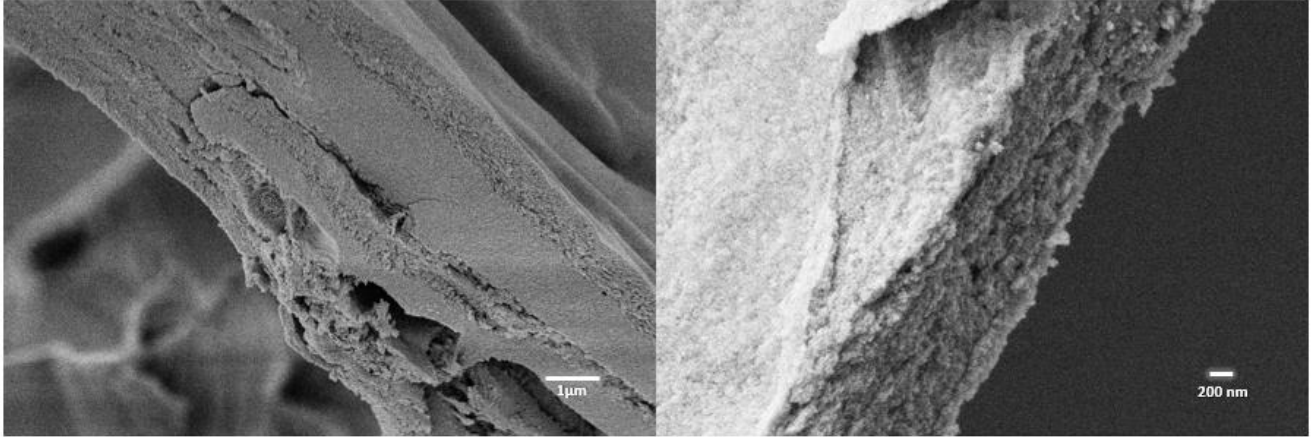
**Figura A2** Gráfico do comprimento de onda característico do CV em função do tempo de imersão da fita na solução de corante.

De forma a perceber quanta quantidade de *Erodium* é necessária para limpar completamente uma solução construiu-se o gráfico presente na figura A3. As fitas ficaram imersas durante 3 minutos em cada solução.



**Figura A3** Gráfico da massa de *Erodium* necessária para limpar uma determinada concentração de corante.

A cor estrutural da baga da *Pollia condensata*, para ser replicada em vidro precisa de uma otimização dos parâmetros utilizados na sua vitrificação. O resultado da estrutura obtida a partir do método utilizado neste trabalho encontra-se na figura A4.



**Figura A4** Observação no microscópio eletrônico de varrimento (MEV) da *Pollia* em vidro.

#### Comportamento induzido pela variação de humidade na haste da semente de *Erodium*

As sementes da planta *Erodium* encontram-se fixas a uma haste que permite a sua disseminação. Quando os frutos secam estas hastes contraem e são projetadas no ar transportando as sementes. As hastes encontram-se esticadas enquanto húmidas, mas formam uma hélice direita quando secam. São estas duas conformações que lhes permitem não só dispersar as sementes, mas também enterrá-las no solo, como foi referido no texto principal deste documento. Os modelos descritos na literatura, que explicam o comportamento macroscópico das hastes, consideram que estas possuem uma parte ativa, constituída por células formadas por micro/nano fibras celulósicas. As micro/nano fibras de celulose formam uma hélice inclinada em torno de uma matriz de polissacarídeos. Enquanto o inchamento da matriz, em água, possibilita que as células desenrolem, as hélices celulósicas inclinadas permitem a formação das hélices direitas.

O trabalho publicado por Aharoni et al. descreve como os movimentos à microescala, provocados por uma variação de humidade, podem ser relacionados com os movimentos macroscópicos das células que formam a parte ativa da haste do *Erodium*. [23] De modo a considerar o inchamento da matriz celulósica é introduzido o parâmetro  $\alpha$ . Medidas de  $\alpha$ , realizadas por Craig et al. na direção perpendicular em relação às microfibras, mostraram que  $\alpha$  decresce de 1 para 0.5 à medida que a quantidade de água diminui. [A1]

De modo a descrever a torção ( $\bar{\tau}$ ) e a curvatura intrínseca ( $\bar{\kappa}$ ) das células são introduzidos dois ângulos que têm em conta a inclinação das microfibras e a conformação macroscópica das células. [23]

$$\bar{\tau} = c(\alpha, \theta)(1 + \cos 2\phi), \quad (1a)$$

$$\bar{\kappa} = c(\alpha, \theta) \sin 2\phi, \quad (2a)$$

em que:

$$c(\alpha, \theta) = \frac{(1-\alpha^2) \sin 2\theta}{4r\sqrt{\cos^2 \theta + \alpha^2 \sin^2 \theta}} \quad (7)$$

$\phi$  representa o ângulo da hélice inclinada das microfibras de celulose e  $\theta$  o ângulo da hélice direita macroscópica das células. A hélice que resulta da existência de torção e curvatura intrínseca nas células pode ser traduzida em termos dos seguintes valores do passo:

$$passo = \frac{2\pi\bar{r}}{\bar{k}^2 + \bar{r}^2} = \frac{\pi}{c(\alpha, \theta)} \quad (5)$$

$$\text{ângulo do passo} = \tan^{-1}\left(\frac{\bar{r}}{\bar{k}}\right) = \frac{\pi}{2} - \phi \quad (6)$$

De notar que o passo da hélice depende dos valores de  $\alpha$  e de  $\theta$ , mas o ângulo do passo depende apenas de  $\phi$ . Os autores consideraram diferentes casos de modo a testar o modelo desenvolvido, relativamente aos resultados experimentais observados para as células que constituem as hastes da planta *Erodium*. Para os casos em que  $\alpha=1$ , caso em que as células se encontram inchadas  $c(\alpha, \theta)=0$ , pelo que o valor do passo é infinito, isto é, a haste apresenta-se esticada (sem curvatura nem torção). Se as microfibras nas células não se encontrarem inclinadas,  $\phi=0$ , o valor do passo depende do valor de  $\theta$  e apenas se obtêm células com torção.

Considerando o modelo desenvolvido por *Aharoni et al.* e os resultados obtidos neste trabalho, em que se observou a inversão de quiralidade das fitas isoladas a partir das hastes da planta *Erodium*, podemos considerar o seguinte:

- A curvatura intrínseca e a torção das fitas são devido à inclinação das hélices das microfibras celulósicas, que é impressa pela planta e preservada nas células.
- A inversão de quiralidade deve-se ao tratamento químico que remove parte da matriz de polissacarídeos promovendo um maior inchamento das células na presença de água.

O modelo simples que é apresentado no final do trabalho e que foi publicado por Almeida *et al.* tem em consideração uma fita que expande e contrai sob o efeito de forças inclinadas relativamente à direção axial.[27] A fita, tal como no modelo descrito por *Aharoni et al.*, quando seca forma uma hélice direita. Quando expande, pela ação da humidade, desenrola e, depois de passar pela conformação esticada, começa a enrolar em sentido contrário, expondo para o exterior a face que se encontrava virada para o interior. O modelo, muito simples, desenvolvido consegue interpretar os resultados obtidos para as fitas isoladas das hastes do *Erodium*, nomeadamente a inversão de quiralidade que apresentam quando inchadas na presença de água.



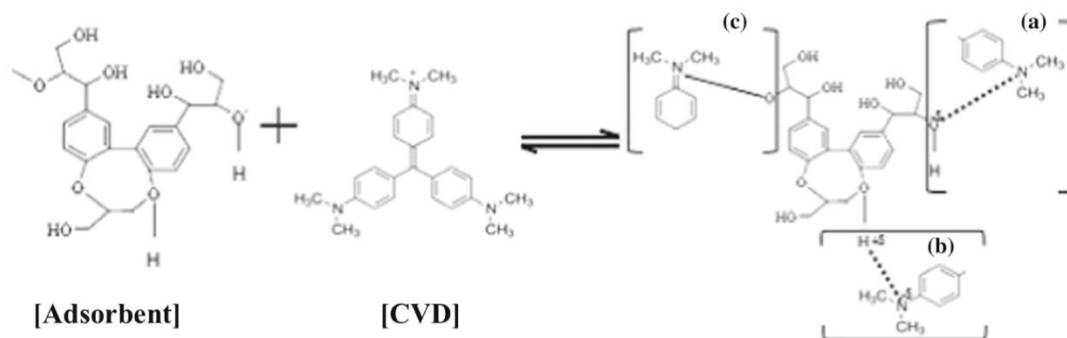
### Hipótese explicativa do comportamento da haste na presença das soluções aquosas com adição do corante *Crystal Violet*

Atualmente, a tendência de substituir compostos quimicamente sintetizados por outros de origem natural, reorientou a investigação científica para o ensaio de materiais de baixo custo, de fácil obtenção, tendo uma estrutura natural (tais como materiais celulósicos e/ou resíduos agrícolas lignocelulósicos). Uma atenção especial foi dada aos materiais lignocelulósicos, devido às suas características fundamentais como acessibilidade, baixo custo, resistência mecânica, alta porosidade e área superficial específica, caráter hidrofílico que garante uma cinética de sorção rápida, fácil funcionalização e possibilidade de ser usado em diferentes formas (partículas de diferentes dimensões, fibras, filtros, tecidos). A remoção de algumas espécies poluentes por sorventes à base de lignina, lignina modificada e/ou materiais lignocelulósicos é uma linha de investigação em atividade. A sorção de diferentes corantes em materiais lignocelulósicos é fortemente dependente do pH da solução.[A1] Estudos sobre a influência da dose sorvente na descoloração de soluções corantes aquosas mostraram que a sorção de corantes aumenta com a quantidade de sorvente. Este fato pode ser atribuído a um aumento da disponibilidade de área superficial sorvente para mais locais de sorção do que um resultado de um aumento da quantidade de sorvente.[A2]

O mecanismo de adsorção do corante *Crystal Violet* (CV) segue basicamente três etapas consecutivas, transporte das moléculas de corante da solução em bulk através do líquido para a superfície exterior do adsorvente, migração na superfície seguida de difusão subsequente no poro do adsorvente e adsorção nos poros interiores do adsorvente. O grau de interação/atração entre as moléculas de corante (espécies carregadas) e o adsorvente é principalmente uma função da carga superficial do adsorvente.[A3]

A Figura A5 mostra o mecanismo de adsorção de CV por um composto de lignina, onde se supõe que a interação ocorre através de:

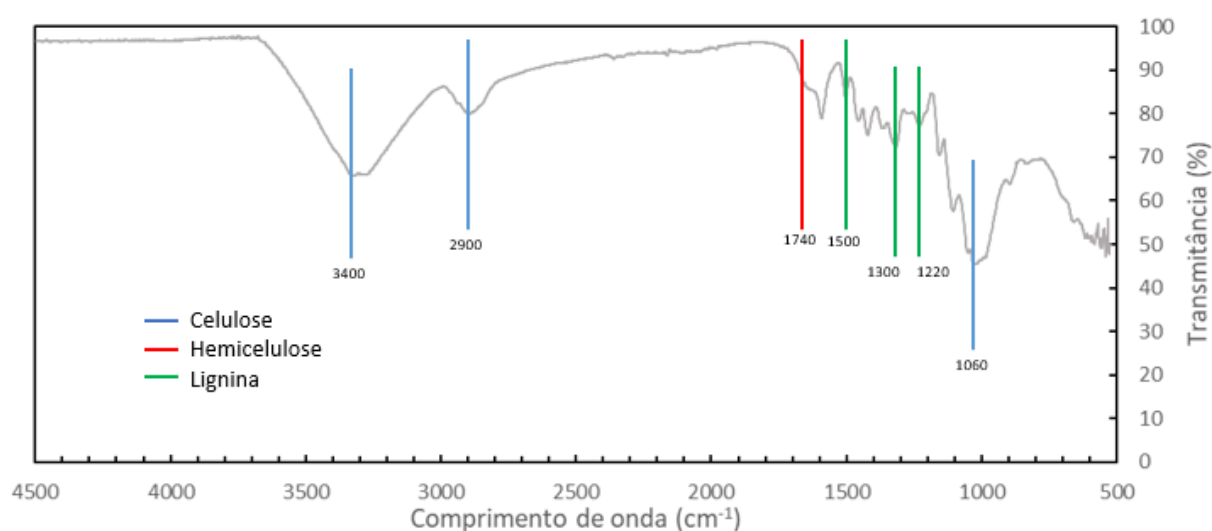
- (a) Atração eletrostática entre os polos negativos das ligações polares parciais dos grupos funcionais relevantes do adsorvente e do CV.
- (b) Ligação de hidrogénio ou interação dipolo-dipolo ocorrendo entre os grupos funcionais do adsorvente e os grupos amina no CV.
- c) Troca iónica entre os grupos funcionais do adsorvente e do CV.



**Figura A5** Mecanismo de adsorção do corante Crystal Violet (CVD – Crystal Violet Dye).[A3]

Foi verificado que a eficiência de dessorção é superior a 90% à medida que o número de ciclos de dessorção aumentou, indicando que a solução de etanol empregada é um eluente ideal.[A4] Devido ao princípio de compatibilidade entre espécies similares, o CV é facilmente dissolvido em etanol. Além disso, os íons  $H^+$  protonam a superfície adsorvente em ambientes ácidos, tornando a regeneração de grupos carboxilo ( $-COOH$ ) mais favoráveis e interações eletrostáticas mais fracas, de forma que as moléculas do corante possam ser mais facilmente removidas do adsorvente à base de celulose.

As fitas celulósicas isoladas, através do primeiro tratamento químico descrito no corpo desta dissertação, são extraídas a partir da parte referida como ativa da haste da planta *Erodium*. Quando se analisam as fitas, através de espectroscopia FTIR, obtém-se um espectro (figura A6) onde são visíveis picos característicos da celulose  $3400\text{ cm}^{-1}$ ,  $2900\text{ cm}^{-1}$  e  $1060\text{ cm}^{-1}$ , da hemicelulose  $1740\text{ cm}^{-1}$  e da lignina  $1500\text{ cm}^{-1}$ ,  $1300\text{ cm}^{-1}$  e  $1220\text{ cm}^{-1}$ . [27]

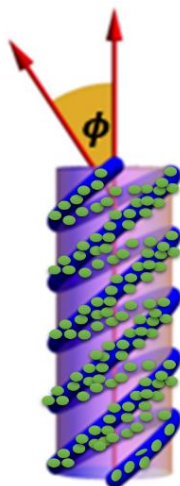


**Figura A6** Espectro de infravermelho em modo transmitância característico de uma fita isolada a partir de uma haste da planta *Erodium*. Estão assinalados os picos característicos da celulose, hemicelulose e lignina.

Estes resultados indicam que o tratamento químico, que permitiu o isolamento da fita, sem danificar a sua resposta à humidade, preservou as fibras celulósicas assim como uma matriz de polissacarídeos. Estas fibras foram colocadas em soluções aquosas com corante Crystal violet. A coloração da solução, para temperatura (20°C) e pH (=6.5) constantes, foi desaparecendo ao longo do tempo, com referido no texto principal deste trabalho. Interessante realçar que a coloração das soluções na presença das hastes do *Erodium* não tratado permanece inalterada em função do tempo para as mesmas condições de temperatura e de pH.

A adsorção das fitas relativamente ao corante *Crystal Violet* pode ser explicada, essencialmente, pela existência de interações electrostáticas do tipo ligações de hidrogénio. As ligações por pontes de hidrogénio são asseguradas maioritariamente entre as moléculas de água e os grupos -OH existentes ao longo das cadeias celulósicas. Este tipo de interações permite também justificar a adsorção de nano partículas de celulose, com diâmetros cerca de 4-8 nm e comprimentos de 100 nm, nas fitas extraídas do *Erodium* e que foram removidas de soluções aquosas.

Verificou-se também que as fitas podem ser reutilizadas sempre que forem hidratadas e limpas em etanol.



**Figura A7** Representação esquemática que pretende ilustrar a captura das partículas em torno das células que constituem as fitas isoladas da parte ativa da planta *Erodium* (figura adaptada de [23]).

## **Bibliografia Anexo**

[A1] Aharoni H, Abraham Y, Elbaum R, Sharon E, Kupferman R., “Emergence of spontaneous twist and curvature in non-euclidean rods: application to *Erodium* plant cells.” *Phys Rev Lett.* 2012 Jun 8;108(23):238106

[A2] M. C. Basso, E. G. Cerrella, and A. L. Cukierman, “Lignocellulosic Materials as Potential Biosorbents of Trace Toxic Metals from Wastewater” *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, 41, 3580-3585.

[A3] Daniela Suteu, Carmen Zaharia and Teodor Malutan, “Biosorbents Based On Lignin Used In Biosorption Processes From Wastewater Treatment: A Review”. *Lignin*, Editor: Ryan J. Paterson ISBN 978-1-61122-907-3, © 2012 Nova Science Publishers, Inc.

[A4] M. C. Menkiti, Chukwunonso Aniagor, Chinedu Agu, Victor Ifeanyi Ugonabo, “Effective Adsorption of Crystal Violet Dye from an Aqueous Solution Using Lignin-Rich Isolate from Elephant Grass”, *Water Conservation Science and Engineering* (2018) 3:33–46.

[A5] Yanmei Zhou, Min Zhang, Xinhai Wang, Qi Huang, Yinghao Min, Tongsen Ma, and Jingyang Niu “Removal of Crystal Violet by a Novel Cellulose-Based Adsorbent: Comparison with Native Cellulose” *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, 53 (13), pp 5498–5506